BEITRÄGE
ZUR KENNTNIS DES TOLUBALSAMS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II DER UNIVERSITÄT ZU BERN

VON

APOTH. NERUDA NÁNDOR JUN.

AUS BUDAPEST

Auf Antrag von Prof. Dr. A. Tschirch von der philosophischen Fakultät II angenommen.

Bern, den 13. Februar 1930.

Der Dekan:
Dr. H. GREINACHER

BUDAPEST

DRUCK DES FRANKLIN-VEREINS

1930

BEITRÄGE
ZUR KENNTNIS DES TOLUBALSAMS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II DER UNIVERSITÄT ZU BERN

VON

APOTH. NERUDA NÁNDOR JUN.

AUS BUDAPEST

Auf Antrag von Prof. Dr. A. Tschirch von der philosophischen Fakultät II angenommen.

Bern, den 13. Februar 1930.

Der Dekan:
Dr. H. GREINACHER

BUDAPEST

DRUCK DES FRANKLIN-VEREINS

1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

DRUCK DES FRANKLIN-VEREIN.

Vorliegende Arbeit führte ich im Pharmazeutischen Institut der Berner Universität unter der väterlich wohlwollenden Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Tschirch aus. Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, für seine weisen Ratschläge und Winke meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549620_0051

I.

EINLEITUNG.

Die erste sichere Nachricht über den Tolubalsam finden wir in dem aus dem Jahre 1574 stammenden Buche «Historia medicinal etc.» des *Monardes.*[1] Genannter Verfasser berichtet zwar über den Tolubalsam nicht unter diesem Namen, doch ist aus seiner Beschreibung der Tolubalsam sicher erkenntlich. Der Name Tolu kommt zuerst in *Clusius*[1] «Exoticorum» vor als Bezeichnung des Produktionsortes.

Der Balsam selbst ist als Balsam Tolu das erstemal in die Taxe von Hof aus dem Jahre 1697 aufgenommen, woraus die 1699 erschienene Frankfurter Taxe Balsamum Tolutanum machte. Die älteren Taxen nennen den Tolubalsam «Balsamum americanum resinosum», «B. hispanicum siccum», «B. indicum siccum» und «B. indic. resinosum siccum». Die älteste Taxe, in der der Tolubalsam vorkommt, ist die Görlitzer Taxe aus dem Jahre 1629.

So mannigfaltig als der Name des Balsames abgeändert wurde, so oft wurde auch die Stammpflanze umgetauft. Den ersten Namen gab ihr auf Grund der Beschreibung von *Clusius Bauhin;* er nennt sie im Pinax «Balsamus Tolutanum foliis ceratiae similibus». *Ph. Miller* zog aus Samen, die aus der Gegend von Cartagena stammten, schon vor dem Jahre 1736 im Chelseagarten einige Tolubalsambäume, die er Toluifera nannte. *Linné* benannte den Baum in seiner «Flora Leidensis» (1740) Toluifera Balsamum. *A. Richard* nennt die Pflanze Myrospermum Toluiferum, *Kunth* (1823) Myroxylon Toluifera. Bereits *Sprengel* und auch *Baillon* behaupten, dass die Peru- und Tolubalsambäume zu einer Art gehören. Heute betrachtet man sie als physiologische Varietäten, zufolge der Untersuchungen von *Tschirch* und *Harms.* Die modernen Namen des Tolubalsam-baumes sind «Myroxylon balsamum. L. var. physiologica toluifera *Tschirch*» und «Myroxylon balsamum (L.) *Harms* var. *α*-genuinum *Baillon*».

Der Name Tolu war ursprünglich der Name des Produktionsgebietes und wurde davon auch auf den dort gewonnenen Balsam

[1] Tschirch: Handbuch III, p. 1033.

übertragen. Myroxylon leitet sich aus den griechischen Wörtern μύρον (= Salbe, Öl, Balsam) und ξύλον (= Holz) ab.

Der ursprüngliche Gewinnungsort [1] des Tolubalsams ist die kleine Ortschaft Tolu am untern Lauf des Magdalenstromes. Von da an zog seine Gewinnung in die Gegenden südwestlich von Cartagena, zur Bay of Morosquillo bei Turbaco, Plato, Las Mercédes, längs des Magdalenas bis Mompox, dann westlich davon zwischen Canca und Rio Sinu, der sich südwestlich von Santiago de Tolu in die Bucht von Morosquillo ergiesst. In neuerer Zeit wird, nach den Berichten von L. van Itallie,[2] Tolubalsam auch in Java gewonnen.

L. van Itallie [3] und seine Mitarbeiterinnen untersuchten so einen javanischen Tolubalsam, welchen sie von *Insinger* aus Malang erhalten haben. Dieser Java-Tolubalsam entsprach den Anforderungen der Niederländischen Pharmacopoea bis auf den ziemlich hohen Gehalt (7,4 %) an Gewebefragmenten. Die nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass er bloss in der qualitativen, nicht aber in der quantitativen Zusammensetzung mit dem amerikanischen Tolubalsam gleich war. (Siehe auch S. 20 und 23.) Dies geht auch aus *Imiya's* [4] Untersuchungen hervor, der weitläufige Löslichkeitsbestimmungen an einem sicher reinen und unverfälschten Java-Balsam vornahm. *Imiya's* diesbezügliche Ergebnisse weichten von den bekannten Zahlen für amerikanischen Tolubalsam stark ab.

Die Gewinnung des Tolubalsames geschieht durch Einkerben der Bäume. Der Balsamsammler macht an den Bäumen etwa 20 V-förmige Einkerbungen, hebt die Zunge der Einkerbungen und klemmt zwischen Holz und Rinde eine kleine irdene oder aus den Früchten von Lageneraria oder Crescentia-Arten gemachte Schale, in welche sich der Balsam ergiesst.

Von diesen Schalen wird der Balsam in seiner Heimat balsamo de concolito genannt.

Sind die unteren Wunden erschöpft, so steigt der Arbeiter mittelst eines Gerüstes am Baume höher und legt dort neue Verwundungen an.

Da die Arbeiter nicht besonders achtsam sind, ergiesst sich viel Tolubalsam auf den Boden ; viel wird auch durch die bei der Ver-

---

[1] Tschirch : Handbuch III, 1030.

[2] Jahresber. d. Pharm. 1925, 53. Pharm. Wkbl. 1925, 893.

[3] Festschrift für A. Tschirch, 310.

[4] Imiya : Beiträge zur Kenntnis des Tolubalsams. Dissert. Bern, 1926.

wundung abbröckelnden Holzteile verunreinigt. Dieser verunreinigte Balsam wird von den Eingeborenen erwärmt, damit sich die gröberen Verunreinigungen absetzen können. Diese verunreinigten Teile des

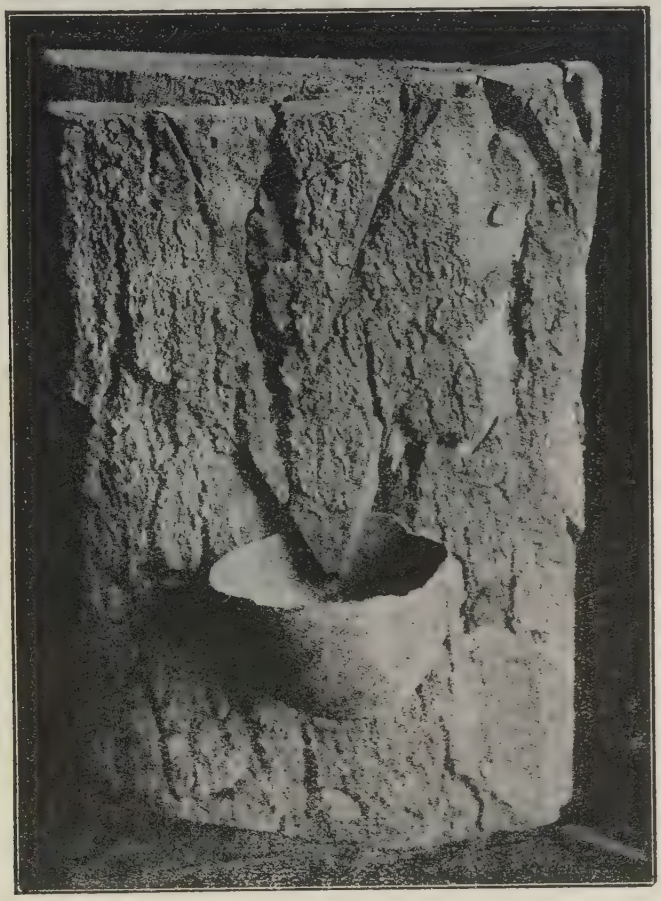


Abbildung 1.[1]

Tolubalsams werden unter der Bezeichnung «Satz aus Tolubalsam» als minderwertige Ware verkauft.

Aus den Calebassen wird der Balsam in Columbien in schlauch-

[1] Mit der Erlaubnis des Herrn Prof. Tschirch aus Harze etc. 1906. Der im Kew Museum befindliche Stamm ist wie folgt signiert: «Bark of balsam of Tolu tree showing the way in which it is gasted to cause the balsam to exude.»

artig zusammengenähte Häute gefüllt und so zum Magdalenas transportiert, wo er dann in Blechkanister umgefüllt wird. Die Ausfuhrhäfen sind z. B. Sabanilla, Baranquilla und Cartagena.

Der heutzutage nach Europa kommende naturelle amerikanische Tolubalsam ist von hellbrauner bis mausgrauer Farbe ; je härter desto brauner, je weicher desto grauer ist er. Als beste Sorten betrachten die Hamburger Importeure die weichen grauen.

In den Einfuhrhäfen wird der Tolubalsam depuriert. Zu diesem Zwecke wird er in grosse emaillierte Kessel gebracht. Die bis zu $^2/_3$ gefüllten Kessel werden über freiem Feuer vorsichtig bis zum Verschwinden der trüben Blasen (Wasser) und Rotwerden des Balsams erhitzt. Der flüssige Tolubalsam wird nun durch feinmaschige Gaze in die Versandkanister colliert, wo der Tolubalsam meistens erhärtet. Bei dieser Manipulation erleidet der Tolubalsam nach Angabe der Importeure einen Gewichtsverlust von 8—10 %. Den erwähnten Wassergehalt fanden *Cocking* und *Kettle* [1] zwischen 2,0—8,6 % schwankend. Sie breiteten im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator den Tolubalsam auf einer Glasplatte aus, wobei er unter Wasserverlust meist ganz spröde wurde.

Soll der Tolubalsam «gehärtet» werden, so verschmelzen die Importeure denselben mit Colophonium. Die grösste Menge Colophonium, die der Tolubalsam ohne Änderung seines Äussern verträgt, ist 50 %. Gibt man mehr zu, so wird er trübe.

Der frisch gereinigte Tolubalsam ist dunkelrubinrot ; an der Luft ändert er jedoch seine Farbe in wenigen Tagen und geht ins Braunrote über.

Pulverisiert man den harten naturellen Tolubalsam, so bekommt man ein gelblichweisses Pulver, das in kurzer Zeit erst ziegelrot und dann gelbbraun wird. Das Pulver des gereinigten Tolubalsams ist hellbraun. Nach einigen Stunden ändert es seine Farbe allmählich ins Zimmtbraune und wird schliesslich ockerfarbig.

Die Entstehung des Tolubalsams ist noch nicht völlig abgeklärt. Aus *Tschirch*'s und *Svendsen*'s [2] Untersuchungen, die Holz und Rinde unverletzter Bäume mikroskopisch untersuchten, geht hervor, dass weder Holz noch sekundäre Rinde Sekretbehälter haben. Solche sind vereinzelt in der primären Rinde sichtbar, werden jedoch durch

---

[1] Schimmel : Berichte 1919. 99.

[2] Tschirch : Handbuch III. 1029.

Borkebildung abgeworfen. Sie können also höchstens den primären Harzfluss erklären. Verletzte man jedoch die Bäume, so konnten nach einiger Zeit im Neuholz die ersten Anfänge sekundärer Harzkanäle festgestellt werden. Da diese immer noch spärlichen Anfänge den Harzfluss kaum genügend erklären, ist wohl für das Entstehen des Tolubalsams ebenso wie für dasjenige des Perubalsams das Klopfen und Schwelen unerlässlich. Jedenfalls steht es fest, dass der Tolubalsam kein physiologischer, sondern ein pathologischer Balsam ist.

Dies wird auch durch *Tschirch*'s und *Oberländer*'s [1] Untersuchungen unterstützt. Die Genannten untersuchten chemisch die einwandfrei identifizierte Rinde von Myroxylon balsamum L. var. physiologica toluifera *Tschirch*. Sie fanden in der angenehm nach Cumarin riechenden Rinde Phloroglucin, eisengrünende leicht oxydable Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, Zucker und Cumarin, jedoch keinen der im Tolubalsam vorhandenen Körper. Also ist der Tolubalsam nicht vorgebildet und somit kann er auch kein physiologischer Balsam sein.

Auf Grund der Erfahrung, dass Colophonium bei der Aufbewahrung und besonders im gepulverten Zustand eine Autoxydation erleidet, machten *Tschirch* und *Wetzel* [2] Versuche, um ähnliches auch bei andern Harzen feststellen zu können.

Sie lösten u. a. quantitativ Tolubalsam in Aether und fällten mit Petrolaether. Beim Vergleichen der Resultate fanden sie, dass der aetherunlösliche Teil im umgekehrten Verhältnis zum Petrolaetherniederschlag steht.

Da in der Petrolaetherlösung des Tolubalsams nur das Cinnamein und freie Säuren vorhanden sind, sagten *Tschirch* und *Wetzel* in ihrer Autoxydationstheorie, der Tolubalsam sei ein stark autoxydiertes Produkt, da das primäre aether- und petrolaetherlösliche Reinharz nicht mehr vorhanden ist. Aus diesem entsteht das aetherlösliche, petrolaether-unlösliche farblose Harz α durch Autoxydation und vielleicht auch Polymerisation. Das Harz α oxydiert sich dann allmählich zu dem gefärbten aetherunlöslichen Tannolester, dem Teleutoretin.

Hierbei ist interessant die Tatsache, dass sich das isolierte Harz α kaum verändert, ja vielmehr ziemlich beständig erscheint. So ist wohl anzunehmen, dass zur glatten Autoxydation die gewissermassen

---

[1] Oberländer: Dissertation. Bern, 1894.

[2] Wetzel: Dissertation. Bern, 1927.

katalytisch wirkende Anwesenheit der übrigen Bestandteile des Tolubalsams erforderlich ist.

Die chemischen Untersuchungen, die am Tolubalsam vorgenommen worden sind, können in drei Gruppen eingeteilt werden, und zwar :

1. in solche, welche die chemischen Bestandteile isolieren und erkennen wollten ;

2. in solche, die den Balsam mit gewissen Kennzahlen charakterisieren wollten, und

3. in solche, welche mit gewissen Reaktionen die Identität und Reinheit des Tolubalsams beweisen wollten.

Um die nicht geringe Materie der Untersuchungen leichter überblicken zu können, möchte ich diese Einteilung bei der geschichtlichen Besprechung dieser Versuche beibehalten.

I. Die chemischen Untersuchungen des Tolubalsams.

Die ältesten Untersuchungen des Tolubalsams stammen von *Plantamour* und *Fremy*.[1] Letzterer findet, mit *Plantamour* übereinstimmend, im Tolubalsam Harze, Zimmtsäure und Cinnamein. Auf Grund dessen behauptet *Fremy*, dass der Tolubalsam die gleiche Zusammensetzung hat wie der Perubalsam, obwohl er zugibt, dass das Harz des Tolubalsams schwerer schmelzbar ist als dasjenige des Perubalsams und dass es auch einen Mehrgehalt an den Elementen des Wassers hat. Er führte diesen Unterschied auf eine grössere Verharzungsfähigkeit des Tolubalsams zurück und betrachtete den Tolubalsam als einen vollständig verharzten Perubalsam. *Fremy* beobachtete auch bereits, dass das Harz des Tolu- und Perubalsams sich mit konzentrierter Schwefelsäure schön rot färbt.

Wenige Jahre später untersuchte *Deville*[2] den Tolubalsam. *Deville* destillierte aus dem Balsam mit Wasser ein «Öl» ab. Als er dieses rektifizierte, bekam er bei 160° einen flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{24}H_{18}$, den er Tolen nannte. Dann ging Benzoesäure über und bei 340—350° das Cinnamein.

Vom Cinnamein sagt *Deville*, dass es aus viel Benzoe- und wenig Zimmtsäure-Ester besteht.

---

[1] Analen der Pharmazie XXX, p. 338. Jahresberichte XX, p. 396. Liebigs Ann. 30 (1839) S. 324. Ann. chim. phys. 70, p. 150.

[2] Ann. d. Chemie 44, p. 304 ; Liebigs Ann. 44, S. 304 ; Jahresbericht 22 (1843). Berz Jahresb. XXIII, p. 349 ; Ann. chim. phys. (3) 3. 1841, p. 151.

Den Rückstand der wässrigen Destillation unterwarf *Deville* der trockenen Destillation. Das nach Vanille riechende Pulver, das er für eine homogene Substanz von der Formel $C_{18}H_{20}O_5$ hielt, lieferte zuerst eine zähe Flüssigkeit, die alsbald erstarrte und neben viel Benzoesäure wenig Zimmtsäure enthielt. Später ging ein leichtes Öl über. Dieses wohl charakterisierte Öl nannte er Benzen. *Berzellius* taufte es Toluin und heute wird es Toluol genannt. *Deville* erkannte auch, dass sein Benzen identisch ist mit *Pelletier*'s und *Walter*'s Harz, oder Retinaphta.

Von der näheren Untersuchung des Harzes hat *Deville* abgesehen ; dies blieb *Kopp* [1] vorbehalten.

Kopp fand im Tolubalsam sehr wenig Tolen, Zimmtsäure und zwei Harze.

Er untersuchte das Tolen, welches er nach *Deville*'s Methode darstellt und findet, dass sein Siedepunkt zwischen 154 und 160° liegt und sein spez. Gewicht 0,858 ist bei 10°. *Kopp* ändert auch *Deville*'s Formel von $C_{24}H_{18}$ auf $C_{10}H_8$ um. Er bestreitet ferner *Deville*'s Behauptung betreffs der Benzoesäure, die, wie er fand, nur aus der Zimmtsäure durch Behandlung mit Alkalihydraten und Chlor entsteht. Dasselbe ist auch der Fall bei der Behandlung mit Salpetersäure.

Von den gefundenen Harzen fand er das eine in konzentriertem Alkohol leicht-, das andere schwerlöslich. Das erstere Harz nennt *Kopp* das α-Harz. Es ist auch in Aether leicht löslich, von brauner Farbe, durchscheinend und glänzend. Gepulvert backt es schon bei 15° zusammen und schmilzt bei 60°. Dieses α-Harz von der Formel $C_{36}H_{19}O_8$ wird von konzentrierter Schwefelsäure purpurrot gefärbt. Löst man es in Kalihydrat und lässt es an der Luft, so oxydiert es sich zu dem alkohol-schwerlöslichen β-Harz (*Kopp*'sche Harzbildungstheorie) und Zimmtsäure.

Destilliert man das α-Harz trocken, so erhält man bei Gasentwicklung eine ölige Flüssigkeit, welche konzentrierte Kalilauge in Benzoen und Benzoesäure zerlegt, des weitern ein klares, nicht saures, über 250° siedendes Öl.

Das β-Harz hat die Formel $C_{36}H_{20}O_{10}$, ist bräunlichgelb, geruch-

---

[1] Annal. 97, p. 71 ; 64, p. 372 ; Journal f. prakt. Chem. 41, p. 326 ; Pharm. Centralbl. 1847, p. 433 ; Jahresb. 1847/48, p. 736 ; Liebigs Ann. 64 (1848), S. 372 ; Compt. rend. 24, p. 614. Journ. de pharm. (3) 11, p. 425.

und geschmacklos, schmilzt erst über 100°, wird durch konzentrierte Schwefelsäure mit rotbrauner in feuchtem Raum violettroter Farbe, in Kalihydrat mit brauner Farbe gelöst.

Als *Kopp* den Rückstand des mit Soda behandelten Tolubalsams, also das Gemenge des α- und β-Harzes, mit Salpetersäure erhitzte, erhielt er Salpetersäure, Salpetrige-Säure, Stickoxyd, Bittermandelöl, Blausäure, Benzoesäure, ein Harz und eine rotgelbe Flüssigkeit.

Da *Fremy*'s, *Deville*'s und *Kopp*'s Untersuchungen über den Tolubalsam in so manchen Punkten nicht übereinstimmend waren, stellte sich *Scharling*[1] folgende Fragen:

1. Wird der Tolubalsam aus Tolen gebildet oder ist die Annahme *Kopp*'s begründet, dass Tolen durch das α-Harz des Tolubalsams gebildet wird?

2. Ist, wie *Deville* angibt, im Tolubalsam benzoesaures Aethyloxyd oder entsteht es als Abbauprodukt?

3. Ist im Tolubalsam, wie *Fremy* und *Kopp* angeben, Zimmtsäure oder Benzoesäure, welche *Deville* fand?

4. Ist im Tolubalsam Cinnamein? Und

5. sind die Harze des Tolu- und Perubalsams identisch, wie es *Fremy* behauptet?

Scharling erhielt bei der Destillation mit Wasser 1,2 % Rohtolen. Beim Rektifizieren desselben erhielt er eine bei 170° siedende Flüssigkeit, für die er *Deville*'s Formel $C_{12}H_9$ annimmt. Er kommt durch seine Versuche zur Ansicht, dass sich das Tolen während der Vegetation bildet und langsam zu einer harzigen Substanz wird. *Scharling* löst diese Substanz in Kalilauge und fällt sie mit Salzsäure. Diesem Niederschlag gibt *Scharling* die Formel $C_{12}H_9O_2$.

Scharling's Versuche, ob aus dem Tolen durch Kochen mit Bleihyperoxyd und Kalilauge Benzoe- oder Zimmtsäure erhältlich ist, fielen negativ aus, da bloss eine harzartige Masse entstand.

Benzoesaures Aethyloxyd und Cinnamein konnte *Scharling* im Tolubalsam nicht finden, wohl aber bei der trockenen Destillation des vom Tolen befreiten Tolubalsams ein Zersetzungsprodukt, das er als benzoesauren Methylaether erkannte.

Durch Ausziehen mit wässriger Natroncarbonatlösung erhielt *Scharling* neben Benzoesäure auch Zimmtsäure.

---

[1] Liebigs Ann. 97 (1856), S. 68. Annal. 90, p. 71. Journ. f. prakt. Chem. 67, p. 420. Jahresb. 1856, p. 627.

Bezüglich der Harze pflichtet *Scharling* den Ansichten *Kopp*'s einigermassen bei. Er sagt: «Dass das α-Harz ein bestimmter chemischer Stoff sei, möchte ich bezweifeln, indessen sind meine Versuche in dieser Beziehung noch zu unvollständig, als dass ich mich hierüber z. Z. auslassen dürfte. Durch langes Kochen dieses Harzes mit Kali und braunem Bleioxyd erhielt ich einen in Weingeist leicht löslichen Körper, der ungefähr wie α-Harz aussah und der 3 % Asche enthielt.» *Scharling* reinigt dieses Harz und findet, dass seine Resultate recht gut mit der *Kopp*'schen Formel für β-Harz ($C_{36}H_{20}O_{10}$) übereinstimmen. Das α-Harz betrachtet er jedoch als ein unreines Produkt.

R. Carles [1] bringt eine neue Methode zur Gewinnung der freien Säure, indem er den Tolubalsam mit kochendem Wasser behandelt. Beim Erkalten erfolgt dann reichliche Kristallisation. Bei der Untersuchung derselben findet er nur die Zimmtsäure.

Der Streit bezüglich der freien Säure des Tolubalsams war jedoch mit *Scharling*'s Untersuchungen nicht entschieden. Neue Forscher gingen an den Tolubalsam und bald wird behauptet, dass der Tolubalsam nur Benzoesäure, bald dass er nur Zimmtsäure enthalte, bald dass beide Säuren in wechselndem Mengenverhältnis vorhanden sind. Zur ersten Behauptung bekennen sich *Deville* und *Riche*,[2] zur Zimmtsäure *Fremy, Kopp, Carles, Pelouze, Souverain* und endlich, für die Mischung beider Säuren *Scharling, Giubourt*,[3] *Girardin*,[4] *Littre* un *Robin*.[5]

1876 veröffentlichte *Busse* [6] seine Untersuchungen über den Tolubalsam. Er wählt dazu *Kraut*'s Methode, der als erster den Abbau der Harze mit möglichst indifferenten Mitteln versuchte.

Busse löst den Tolubalsam in Aether und schüttelt die Lösung mit Natronlauge aus, bis dieselbe nichts mehr aufnimmt. Die aetherische Lösung wurde nun vom Alkali befreit und dann verdunstet. Die neutralen flüssigen Rückstände wurden fraktioniert. Die erste (unter 200° siedende) Fraktion konnte zufolge der geringen Menge nicht bestimmt werden. *Busse* vermutete, dass es verunreinigter Benzylalkohol gewesen sei. Die zweite, bei 300° siedende Fraktion

---

[1] Archiv d. Pahrmacie 1875, p. 83; Journ. de Pharm. et de Chim. 1874, 112.

[2] Leçons de chimie, p. 522.

[3] Journ. de Pharm. 17, p. 84 und Drogues simples.

[4] Traite de chim. II, p. 247.

[5] Dictionnaire.

[6] Ber. der deutsch. Chem. Ges. 1876, 830.

bestimmte er als Benzoesäurebenzylaether. Die dritte siedete bei 320° und wurde als Zimmtsäurebenzylaether erkannt.

Busse fand also nach *Kraut*'s Methode das Cinnamein, das er als ein Gemenge obiger Fraktionen erkannte.

Um die freien Säuren zu bekommen, leitet *Busse* Kohlensäure in die alkalische Lösung und fällt damit die Harze. Das Filtrat versetzt er nun mit Salzsäure, um die freien Säuren zu bekommen.

Die Hälfte der Säuren kochte er alsdann mit Kalkmilch. Beim Abkühlen schied sich reichlich zimmtsaurer Kalk ab, aus dem dann durch Versetzen mit Salzsäure und Umkristallisieren die reine Zimmtsäure erhalten wurde.

Beim Eindampfen der Mutterlauge erhielt *Busse* die Benzoesäure an Kalk gebunden.

Die Anwesenheit beider Säuren bewies er auch durch Umwandlung des Säuregemisches in Aethylaether und Trennung der Aether.

Busse hat das Harz nicht näher untersucht.

Die letzte eingehende Untersuchung des Tolubalsams knüpft sich an die Namen von *Tschirch* und *Oberländer*.[1]

Tschirch und *Oberländer* hatten einen festen Tolubalsam des Handels in Händen, der sich, bis auf ca 3 % holzige Beimengungen, klar in Aether löste, was ein selten hohes Löslichkeitsvermögen ist, da sich die meisten Sorten nur bis ca 87 % lösen.

Der gepulverte Tolubalsam wurde in Aether gelöst und die saure Lösung mit 3 % Natronlauge ausgeschüttelt. Nach beendigter Ausschüttlung wurde das Alkali mit Wasser entfernt und die aetherische Lösung mit saurer schwefligsaurer Natronlösung auf Aldehyd geprüft. Diese Probe fiel negativ aus.

Nach abermaligem Auswaschen und vorsichtigem Abdestillieren des Aethers bekamen *Tschirch* und *Oberländer* eine ölige Flüssigkeit, deren Ausbeute 7,5 % gewesen ist.

Dieselbe wurde fraktioniert, wobei vier Fraktionen isoliert werden konnten. Die ersten zwei bestanden nur aus wenigen Tropfen, in denen jedoch weder mit Kalipermanganat noch mit Chromsäure Benzylalkohol nachgewiesen werden konnte.

Die dritte, zwischen 265 und 270 siedende Fraktion lieferte bei der Verseifung mit 10 %-iger Kalilauge Benzylalkohol und Benzoe-

---

[1] Tschirch : Die Harze etc. Leipzig, 1906 ; Oberländer : Dissertation Bern, 1894.

säure ; die vierte Benzylalkohol und Zimmtsäure. In diesem Punkte stimmen *Oberländer*'s Angaben mit denen von *Busse* überein.

Um das Mengenverhältnis zu ermitteln, wurde das Estergemisch verseift, die freien Säuren in absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas verestert. Der Aethylester wurde fraktioniert, wobei die grössere, bei 213° siedende Menge als Benzoesäureaethylester, die kleinere, bei 271° siedende Fraktion als Zimmtsäureaethylester erkannt wurde. *Fremy*'s Annahme, dass das Cinnamein des Tolu- und Perubalsams die gleiche Zusammensetzung habe, ist also mit diesen Versuchen bestätigt, wenn auch im Tolubalsam der Gehalt des Cinnameins am Zimmtsäureester prozentual höher ist als in dem des Perubalsams.

Zimmtsäurephenylpropylester konnte *Oberländer* im Tolubalsam-Cinnamein nicht nachweisen.

E. Schmidt behauptete, dass im Tolubalsam Vanillin vorhanden ist. Die Richtigkeit dieser Behauptung konnten *Tschirch* und *Oberländer* beweisen. Sie fällten aus der wässrigen Lauge, die vom Ausschütteln der aetherischen Tolubalsamlösung herrührte, erst mit trockenem Kohlendyoxyd das Harz und nach starkem Einengen der Lauge mit Salzsäure die freien Säuren des Tolubalsams. Das Filtrat wurde nun ausgeaethert, um das Vanillin zu bekommen. Der Aether wurde dann mit Natronbisulfit behandelt und daraus das Vanillin, verunreinigt mit einer öligen, gelbbraunen Flüssigkeit, gewonnen. Durch Sublimation gereinigt, konnte es mit den Pyrogallol-Salzsäure- und Phloroglucin-Salzsäurereaktionen und dem Schmelzpunkt identifiziert werden. Die Menge des Vanillins entsprach etwa 0,05 % des Tolubalsams.

Die freien Säuren des Tolubalsams wurden von *Tschirch* und *Oberländer* in analoger Weise wie die gebundenen als Benzoe- und Zimmtsäure nachgewiesen. Sie fanden, dass der Tolubalsam 12—15 % freie Säuren, zum grössten Teil Zimmtsäure, enthielt.

Nachdem die Begleitsubstanzen isoliert und charakterisiert waren, gingen *Tschirch* und *Oberländer* an die Untersuchung des Toluharzes.

Wie bereits oben gesagt, fiel aus der Natronlauge beim Behandeln mit Kohlendioxyd ein Harz. Dieses war gelb, pulverig, von sehr schwachem, angenehmem Geruche und belief sich auf 80 % des verarbeiteten Tolubalsams. Das Harz veränderte seine Farbe bei Luftzutritt sehr leicht ins Rosenrote, wie dies *Kopp* bereits beobachtete. In Alkohol, Alkalien, Eisessig, Aceton war es leicht-, dagegen in

Chloroform und Aether nur teilweise löslich. Ganz unlöslich war das Harz in Benzol und Petrolaether. Die alkoholische Lösung färbte sich mit Eisenchlorid grün.

Da es sich schon bei längerem Kochen mit Wasser zeigte, dass das Harz ein Ester ist, wurde dasselbe zwecks Darstellung des Reinharzes solange in Natronlauge gelöst, mit Wasserdämpfen behandelt und mit Salzsäure gefällt, bis sich aus dem Filtrate beim Erkalten keine Kristalle mehr abschieden.

Die Untersuchung der gewonnenen Produkte zeigte, dass das Harzester des Tolubalsams ein Gemisch von zimmt- und benzoesauren Toluresinotannolestern ist, dass also das Rohharz einen Harzalkohol oder — wie *Tschirch* es nennt — ein Resinol, an Zimmt- und Benzoesäure esterisch gebunden, enthält.

Das von *Oberländer* gefundene Resinol erwies sich bei der nähern Untersuchung als nicht vollkommen rein. Um es analysenrein zu bekommen, wurde es wiederholt in Ammoniak gelöst, gefällt und gewaschen. Das so gewonnene Produkt war ein dunkelbraunes, geschmack- und geruchloses neutrales Pulver, welches in Ammoniak, Aceton, Eisessig, Alkalikarbonaten und Kalilauge leicht-, in Alkohol schwer löslich ist. Chloroform, Benzol, Toluol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen bloss Spuren.

Die Bestimmung der Zugehörigkeit des Toluresinols wurde mit der *Lüdy*'schen Reaktion durchgeführt. Es wurde das Resinol in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Es entstand der Niederschlag des Resinotannolkaliums.

Die Elementaranalyse des Toluresinols lieferte im Durchschnitt

$$C = 67{,}54\ \%$$
$$H = 5{,}92\ \%.$$

Vergleicht man den Prozentsatz der Formel $C_{17}H_{18}O_5$, welche gleich

$$C = 67{,}54\ \%$$
$$H = 5{,}96\ \%$$

ist, mit obigen gefundenen Werten, so kann man die Formel $C_{17}H_{18}O_5$ für das Toluresinotannol annehmen.

Es ist interessant, diese Formel mit der *Trog*'schen [1] Formel für

[1] Archiv der Pharm. 1894, 84.

das Peruresinotannol zu vergleichen, welche $C_{18}H_{20}O_5$ ist. Der Unterschied besteht bloss in einem Methylenradikal. *Fremy*'s Ansicht über die Identität beider Harze ist also gestürzt worden ; dafür kann aber die Homologie des Tolu- und Peruresinotannols angenommen werden.

Die Reduktion des Toluresinotannols mit Zinkstaub führte zu Homologen des Naphtalins, zu Phenolen und Kresolen ; die Oxydation mit Salpetersäure zu Oxal- und Pikrinsäure.

Die Bestimmung des Toluresinotannolkaliums ergab eine Monokaliumverbindung ; also kommt derselben die Formel $C_{17}H_{17}O_5K$ zu.

Um dem Toluresinotannol etwas näher zu kommen und in seine Konstruktion einen Einblick zu gewinnen, wurde seine Methylzahl nach *Zeisl* bestimmt, ferner wurden seine Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylderivate dargestellt. Aus ihnen kann die Folgerung gezogen werden, dass dem Toluresinotannol die Formel

$$C_{16}H_{14}O_3\ OH\ OCH_3$$

zukommt, dass also das Toluresinotannol eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe enthält.

Weitere Versuche, die teils die Bausteine des Toluresinotannols, teils seine Eigenschaften aufdecken sollten, wurden mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, schmelzendem Kali und Schwefelsäure gemacht. Stickstoff war im Toluresinotannol-Molekül nicht vorhanden.

Aus der Kalischmelze konnte Protocatechusäure isoliert werden, während die Essig- und Baldriansäuren nur mit einigen Reaktionen und durch den Geruch nachweisbar waren.

Durch Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure auf das Toluresinotannol resultierte ein schwarzvioletter, blättriger Körper, der sich sammtartig anfühlen liess und welcher, mit Natrium geschmolzen und mit Nitroprussidnatrium versetzt, eine intensive violette Färbung gab, zum Beweise der stattgefundenen Sulfonierung.

Das Tolen konnte im Tolubalsam nicht nachgewiesen werden, und so ist *Tschirch* [1] der Ansicht, dass *Deville*'s, *Kopp*'s und *Scharling*'s Tolen wohl verunreinigtes Styrol ist, welches sich bei jenen Methoden, die die genannten Forscher benützten, leicht aus der Zimmtsäure bildet.

Diese Ergebnisse zusammenfassend kann man also sagen, dass der Tolubalsam folgendermassen zusammengesetzt ist :

---

[1] Tschirch : Harze etc. 1906, p. 134.

ca 80 % zimmt- und benzoesaures Toluresinotannol,
ca 7 % zimmt- und benzoesaurer Benzoylester,
ca 12 % freie Zimmt- und Benzoesäure.

Doch betrachtet neuerdings *Tschirch* das Toluresinotannol als ein Teleutoretin, welches aus einem farblosen Protoretin hervorgeht.

Tourneau und *Crespo* [1] nahmen eine Alkoholyse des Tolubalsams mit 3 %-iger alkoholischer Chlorwasserstofflösung vor. Das Produkt wurde mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. In dem Destillat, welches etwa 20 % des Tolubalsams ausmachte, wurden neben anderen Körpern Benzoe- und Zimmtsäureaethylester und ein der Terpenreihe angehörender Kohlenwasserstoff isoliert.

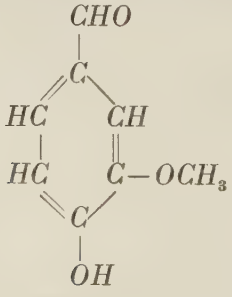
L. van Itallie's bereits erwähnte Versuche (S. 8) am javanischen Tolubalsam zeigten, dass derselbe etwa 46 % Gesamtsäure und geringe Mengen Vanillin enthielt. Das Verhältnis Zimmtsäure : Benzoesäure war gleich 1 : 4,5 ; Zimmtsäurebenzylester : Benzoesäurebenzylester war gleich 1 : 9 ; im Gegensatz zum amerikanischen Tolubalsam enthielt also der javanische mehr freie Benzoesäure als Zimmtsäure.

Die Lösungsversuche zeigten, dass der Java-Tolubalsam nacheinander an

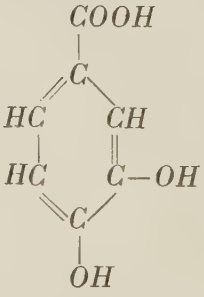
Schwefelkohlenstoff	28,6 %
Aether	2,4 %
starkem Alkohol	61,6 %

abgab.

Die nähere Untersuchung der Harzmasse bestätigte *Oberländer*'s Befunde bezüglich des Methoxylradikals und der Entstehung der Protocatechusäure bei der Kalischmelze. Das im Toluresinotannol vorhandene Methoxylradikal und die Aehnlichkeit der Formeln der Protocatechusäure und des Vanillins



Vanillin



Protocatechusäure

[1] Repertoire de pharmacie 1920, 60 ; Pharm. Centralhalle 1920, 672.

veranlassten *Itallie* und seine Mitarbeiterinnen zu Versuchen, ob man das Toluresinotannol nicht zu Vanillin abbauen könnte. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es ihnen, aus dem Tolubalsam, den sie fünfmal mit frischen Mengen Schwefelkohlenstoff, zweimal mit Aether und schliesslich viermal mit Bisulfitlösung auszogen, um ihn völlig von den Begleitsubstanzen und Vanillin zu befreien, durch Ozonierung des Rückstandes geringe Mengen Vanillin zu bekommen. Das Vanillin identifizierten sie dann am Geruch, durch die Rotfärbung mit Resorzin und alkoholischer Salzsäure und die Blaufärbung mit Ferrichlorid und die dabei entstehenden Kristalle von Dehydrovanillin.

Dies ist also wieder ein schöner Beweis für die Richtigkeit *Tschirch*'s Annahme, dass die Bestandteile eines Harzes, Balsams und aetherischen Öls in enger Beziehung zueinander stehen, dass die einfacheren Verbindungen gewissermassen Bausteine der komplizierteren sind.

Etwas weiter liegen *H. Haensel*'s [1] Untersuchungen, die zwar nicht den Tolubalsam betreffen, sondern das daraus destillierte aetherische Öl, das sogenannte Tolubalsamöl. Es ist interessant, aus seiner Tabelle zu sehen, dass die Öle des naturellen und gereinigten Tolubalsams in ihren physikalischen Eigenschaften verschieden sind.

Tolubalsamöl:

	Spez. Gew. bei 15 C°	Polarisation im 100 mm Rohr 200 C°	Brechungs-Index 20 C°
aus naturellem Balsam	0,8305	±0	1,5101
aus depuriertem Balsam	1,0119	—3,6	1,5294.

Nach *Schimmel & Co.*[2] kann man mit Wasserdämpfen aus dem Tolubalsam ein im 100 mm Rohr schwach rechts drehendes aetherisches Öl erhalten, dessen Ausbeute 1,5—3 % beträgt und dessen spezifisches Gewicht bei 15 C° 0,935—1,09 ist.

II. Versuche zur Bestimmung der Kennzahlen des Tolubolsams.

Die Versuche zur Bestimmung von Kennzahlen des Tolubalsams drehten sich in der Hauptsache um die Säurezahl und um die damit parallel gehende Bestimmung der Verseifungszahl.

---

[1] Jahresber. d. Pharm. 1900, 335.

[2] Schimmel: Berichte April 1897, Tabelle p. 48.

Die ältesten Säure- und Verseifungszahlen stammen von *E. Dieterich*.[1] Er fand, dass die

Säurezahl	121,0—158,6
Verseifungszahl	172,6—186,6
Esterzahl	14,0— 60,6

beträgt.

Kremmel[2] fand die

Säurezahl	100,6—127,2
Verseifungszahl	153,9—159,3
Esterzahl	26,7— 58,7.

Beckurts und *Brüche* fanden die

Säurezahl	106,0—132,0
Verseifungszahl	177,0—188,0.

K. Dieterich[3] verlangte bei den Vorarbeiten für das Deutsche Arzneibuch IV, dass man die zulässigen Säure- und Verseifungszahlen des Tolubalsams festlege. Er schlug vor:

Säurezahl	112—157
Verseifungszahl	160—190.

Die Pharm. Italica[4] II verlangt:

Säurezahl	112—168
Verseifungszahl	154—191.

Die Pharm. Helvetica IV verlangt die

Säurezahl	114—158
Verseifungszahl	155—187.

Die Pharm. Germanica V verlangt fast dieselben Zahlen wie die Italica II. Sie fordert:

Säurezahl	112,3—168,5
Verseifungszahl	154,4—190,9.

---

[1] Helfensberger Annalen 1889.

[2] Comment. zum Arzneibuch für d. Deutsche Reich v. Hirsch & Schneider, p. 161.

[3] Pharm. Centralhalle 1898, 326.

[4] Pharm. Centralhalle 1903, 630.

P. van der Wielen[1] gibt die Zahlen eines aus Columbien direkt importierten Tolubalsams an. Er fand :

Säurezahl	120,4
Verseifungszahl	226,8
Esterzahl	106,4.

Letztere Zahlen sind bedeutend höher als die Zahlen der Literatur.

Cocking und *Kettle*[2] fanden die

Säurezahl	92,2—132,4
Verseifungszahl	154,8—208,7.

L. van Itallie[3] fand :

Säurezahl	110—160
Verseifungszahl	160—210.

Der von *L. van Itallie* und *A. Harmsma*[4] untersuchte Java-Tolubalsam hatte die

Säurezahl	82,4
Verseifungszahl	268,0
Esterzahl	175,6.

Diese Zahlen liegen teilweise noch höher als diejenigen *P. van der Wielen*'s.

Die erste Nachkriegs-Pharmacopoea war die Pharm. Suecica X,[5] welche für den Tolubalsam die

Säurezahl	110—160
Verseifungszahl	155—220

als zulässig findet.

E. J. Parry[6] behauptet, dass unverfälschter Tolubalsam die

Säurezahl	45— 90
Verseifungszahl	150—205

hat. Die Tolubalsame, bei denen er die

---

[1] Pharm. Weekblad 1915, 52, 631 ; Jahresber. der Pharm. 1915, 25.
[2] Pharm. Weekblad 1919, 358 ; Pharm. Journ. 1918, 101, 40.
[3] Pharm. Centralhalle 1920, 271 ; Pharm. Weekblad 1919, 1105.
[4] Pharm. Weekblad 1925, 893 ; Jahresber. der Pharm. 1925, 53.
[5] Caesar & Loretz, Berichte 1925, 14.
[6] Schimmel : Berichte, 1925, 123 nach Parf. moderne 17 (1924) 201.

Säurezahl ..... 156—160
Verseifungszahl ..... 172—186
Esterzahl ..... 22— 36

gefunden hat, sollen ausnahmslos, mit Petrolaether warm extrahiert und das Filtrat mit Kupferacetat lösung (1:1000) versetzt, eine Grünfärbung gezeigt haben, also mit Colophonium verfälscht gewesen sein.

Nach diesen Angaben sollen also sämtliche Pharmacopoen, welche die Säure- und Verseifungszahlen bestimmen lassen, einen verfälschten Tolubalsam vorschreiben, was wohl kaum denkbar ist. Man wird deshalb wohl *Parry*'s Ergebnisse mit Vorsicht behandeln müssen.

Die Pharmacopoea of the United States of America Tenth Decential Revision fordert die

Säurezahl ..... 112—168
Verseifungszahl ..... 154—220.

Das Deutsche Arzneibuch 6 stellt fast die gleichen Forderungen. Es verlangt:

Säurezahl ..... 112—168
Verseifungszahl ..... 154—210.

K. Wetzel[1] fand die

Säurezahl ..... 99,6—126,4
Verseifungszahl ..... 170,6—192,2.

Viel strengere Forderungen stellt die letzte Englische Pharmakopoea an den Tolubalsam. Sie verlangt, dass die

Säurezahl ..... 107—143
Verseifungszahl ..... 170—202

betrage. Diese Zahlen weichen teilweise recht erheblich von den üblichen offiziellen Säure- und Verseifungszahlen ab.

Eine bequeme Übersicht dieser Zahlen geben die hinten angeschlossenen Tabellen I und II.

Von den andern Kennzahlen wurden die Methyl- und Jodzahlen festgestellt.

---

[1] Wetzel: Dissertation. Bern, 1927.

Als Methylzahl des Tolubalsams fand

Dieterich [1]	41,6—46,8
Gregor [2]	41,6—41,7.

Hier sei bemerkt, dass *Gregor* die Methylzahl nicht nach der Original-Zeisl'schen, sondern nach der Volhard'schen volumetrischen Methode bestimmte.

Als Jodzahl [3] des Tolubalsams fanden

E. Dieterich	93,13—150,28
v. Schmidt & Erban ..	165,0
Beckurts & Brüche ...	153,0—170,0.

III. Reaktionen zur Bestimmung der Identität und Reinheit des Tolubalsams.

Die Identitätsreaktionen des Tolubalsams sind zum grössten Teil auf die geringe Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff basiert. Dies ging soweit, dass die Pharmacopoea Germanica IV sogar eine vollständige Unlöslichkeit im genannten Lösungsmittel verlangte. Hierüber entstand eine reiche Literatur. So wünschen *Gehe & Co.* in ihrem Handelsbericht vom April 1899, dass man einen Tolubalsam, der bis zu 30 % an Schwefelkohlenstoff abgibt, noch als zulässig betrachtet. Auch *E. Merck* [4] ist zum Resultat gekommen, dass selbst der beste Tolubalsam immer einen Teil an Schwefelkohlenstoff abgibt und sich nur selten klar in Kalilauge löst. *G. Weigel* [5] wünscht ebenfalls eine Änderung des bezüglichen Passuses der D. A. B. 4, indem er vorschlägt, dass man sage : «Tolubalsam löst sich zum kleineren Teil — oder — etwa zu einem Drittel seines Gewichtes in Schwefelkohlenstoff.»

Da nun einmal der Streit um den in Schwefelkohlenstoff löslichen Anteil entbrannt ist, lag der Gedanke nahe, den Tolubalsam an diesem Anteil zu identifizieren.

Bereits *J. O. Braithwaithe* [6] schlägt vor, dass 5 Teile des Tolu-

---

[1] Tschirch : Handbuch III, 1032.

[2] Jahresber. der Pharm. 1898, 47.

[3] Oberländer : Dissertation. Bern, 1894.

[4] E. Merck's Jahresberichte 1900 ; Jahresber. der Pharm. 1901, 108.

[5] Pharm. Centralhalle 1904, 1 ; Jahresber. d. Pharm. 1904, 27.

[6] Pharm. Journ. Transact 1895, No 132, 145 ; Jahresber. d. Pharm. 1895, 50.

balsams zweimal mit 25 bzw. 10 Teilen Schwefelkohlenstoff erwärmt werden sollen und dass man die Verseifungszahl des kristallinischen Verdunstungsrückstandes der filtrierten Schwefelkohlenstofflösung bestimme. Der aus weissen Zimmtsäurekristallen bestehende Verdunstungsrückstand soll nicht weniger als 300 Teile Kalilauge auf 1000 Teile ergeben.

Gehe & Co. [1] lassen zur Identifizierung des Tolubalsams den Verdunstungsrückstand des Schwefelkohlenstoffauszuges mit konzentrierter Schwefelsäure übergiessen. Es soll eine rein rote Farbe entstehen, ansonst der Tolubalsam gefälscht ist. Diese Probe kann jedoch als Identifizierung kaum verwertet werden, da Perubalsam- und Benzoeauszüge mit Schwefelsäure ebenfalls rote Färbung geben.

Zu dieser Probe fügt *Weigel* [2] seine Beobachtung hinzu, dass die rote Farbe der Schwefelsäure nach einiger Zeit übers Violettblaue ins Stahlblaue übergeht.

Die Pharmakopoea Austriaca VIII und Pharmakopoea Suecica X lassen den Tolubalsam zur Identifizierung mit der zehnfachen Menge Kalkwasser kochen. Das Filtrat soll eine gelbliche Farbe haben. Bei dem Ansäuern desselben soll aus der kalten Flüssigkeit ein weisser kristallinischer Niederschlag, bestehend aus Kristallen der Zimmtsäure, ausfallen.

K. Dieterich [3] gab folgende Identitätsreaktionen für den Tolubalsam: «Schüttelt man eine Mischung von 0,5 g Tolubalsam, 5 cm^3 Natronlauge und 5 cm^3 Wasser mit 10 cm^3 Aether aus, macht dann die den Harzester enthaltende Lauge sauer und schüttelt sie mit 10 cm^3 Aether aus, so soll diese Aetherlösung, mit Schwefelsäure und Salzsäure unterschichtet, unten eine rote, oben eine intensiv grüne Zone zeigen. Das Unterschichten führt man in der Weise aus, dass 5 cm^3 Aetherlösung bei schief gehaltenem Reagensglase mit 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet werden. Alsdann richtet man das Reagensglas vorsichtig gerade auf und lässt die Schwefelsäure etwas auf den Aether einwirken. Darauf werden bei schief gehaltenem Glase vorsichtig noch ca. 2 cm^3 Salzsäure zugefügt.

Löst man 0,1 g Tolubalsam in 5 cm^3 Eisessig und lässt

---

[1] Gehe & Co., Handelsbericht 1899, April.

[2] Pharm. Centralh. 1904. 4.

[3] Ber. d. Deutschen Pharm. Gesellsch. 1908, 18, 135; Jahresber. d. Pharm. 1908, 60.

in die kochendheisse Lösung zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure einfallen, so tritt sofort eine blauviolette bis blaugrüne Färbung auf.»

Der reine Tolubalsam gibt die blauviolette, die künstlich «gehärteten», d. h. verfälschten, eine blaugrüne bis grüne Färbung.

Die Charakterisierung des Tolubalsams mittelst Mikrosublimation versuchte *Tunmann*.[1] Er erhielt hierbei Zimmt- und Benzoesäurekristalle. Die erstere Säure sublimierte in Täfelchen und in monoklynen Prismen. Die Täfelchen wurden bis zu 300, die Prismen bis zu 160 μ gross. Mikrochemisch wies *Tunmann* die Zimmtsäure mittelst Hypermanganat- und Bromdämpfen nach, wobei das am Bittermandelngeruch erkenntliche Benzoldehyd, resp. die braunen Tröpfchen der Dibromzimmtsäure, entstanden. Bei letzterer Reaktion blieben die mitsublimierten Benzoesäurekristalle farblos.

Leider ist diese schöne Reaktion für den Tolubalsam nicht charakteristisch, da ähnliche Sublimate auch aus dem Perubalsam erhältlich sind.

Auch *L. Rosenthaler*'s [2] diesbezügliche Versuche waren von ähnlichem Erfolg. *Rosenthaler* löste in einer aetherischen Phloroglucinlösung einige cg Tolubalsam und versetzte die Lösung mit den gleichen Volumen rauchender Salzsäure. Hierbei entstand eine rotviolette Färbung, die aber ausser der im Tolubalsam vorhandenen Zimmtsäure und Vanillin auch noch eine andere grosse Gruppe organischer Verbindungen, so z. B. auch Coniferylalkohol, gibt. Des weitern bekommt *Rosenthaler* mit der wässrigen Abkochung des Tolubalsams eine grüne Indophenol-Reaktion. Die Mikrosublimation gibt ihm die gleichen Ergebnisse wie *Tunmann*.

Es gelang ihm ferner, aus einer Lösung des Tolubalsams in gesättigter Kalilauge feine, teilweise gebogene Nädelchen, später auch grössere Kristallbüschel, zu bekommen. Bei gleicher Behandlung mit Natronlauge konnte *Rosenthaler* keine Kristallisation mit Sicherheit beobachten.

Dieses letzte negative Ergebnis ist der einzige Unterschied im chemischen Verhalten zwischen Tolubalsam und Perubalsam, und dieser Unterschied kann kaum als genügend betrachtet werden.

Wie bereits erwähnt, wurde der weiche Tolubalsam öfters «ge-

---

[1] Pharm. Centralhalle 1913, 133.

[2] Pharm. Post 1927, 510.

härtet», d. h. mit Colophonium verfälscht, da die Arzneibücher den harten bevorzugten. Diese Verfälschung wollten *Gehe & Co.* mit Schwefelsäure und *K. Dieterich*'s zweite Identitätsreaktion mit Eisessig gleichzeitig nachweisen. Spezifisch für Colophonium ist *Hirschsohn*'s Probe mit Kupferacetatlösung. Neuere Versuche, die teils *Ohligschläger*, teils der Verfasser dieses durchgeführt haben, zeigten, dass auch andere Harze, so Balsamum Copaivae, Sandarac und Mastix, ebenfalls die *Hirschsohn*'sche Probe ähnlich dem Colophonium geben. Meine diesbezüglichen Resultate bei Copaiva-Balsam sind in Tabelle III zusammengefasst. Immerhin, wenn man die Probe vom Gesichtspunkt des praktischen Lebens aus betrachtet, so kann man sie ruhig als Nachweis des Colophoniums annehmen, weil dies das billigste unter allen genannten Harzen ist und somit als einziges geeignetes Surrogat in Betracht komman kann.

Nach *H. Heller* [1] soll die Kupferacetatprobe bei Anwesenheit von fetten Ölen keine richtigen Resultate liefern.

Hirschsohn [2] lässt zur Prüfung des Tolubalsams auf Colophonium ein wenig des aufs feinste gepulverten Untersuchungsobjektes mit der 4—5-fachen Menge Petrolaether etwa 10—15 Minuten gut ausschütteln, filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen 0,1 %-iger wässriger Kupferazetatlösung. Die Petrolaetherschicht soll sich nach starkem Umschütteln nicht ändern.

Em. Perrot und *A. Goris* [3] versuchten *Hirschsohn*'s Probe noch empfindlicher zu machen, indem sie den Tolubalsam erst mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, das Filtrat verdunsten, den Rückstand mit Petrolaether aufnehmen und nun die Lösung nach *Hirschsohn* mit Kupferacetat prüfen. Es sollen mit dieser Modifikation 4 % Colophonium noch leicht, 2 % noch deutlich erkennbar sein.

Betrachtet man die Modifikation kritisch, so hat dieselbe wenig Zweck, da der Verfasser dieses 4 % Colophonium mit der Original-*Hirschsohn*'schen Kupferacetatprobe noch leicht nachweisen konnte. Lässt man aber den Petrolaether etwas verdunsten, so sind kleinere Mengen auch sicher nachweisbar.

Die Reinheitsprobe der Ph. U. S. A. VIII ist im wesentlichen identisch mit *K. Dieterich*'s zweiter Identitäts- und Reinheitsprobe.

---

[1] Schimmel: Berichte 1925, 147 nach Deutscher Parf. Ztg. 10, (1924) 248.

[2] Pharm. Zeitschr. f. Russland 1895, 513. Jahresber. d. Pharm. 1895, 50.

[3] Bull. des sciences pharmacolog. 1908, 15, 636; Jahresber. d. Pharm. 1908, 60.

Der Unterschied liegt darin, dass während *Dieterich* den unveränderten Balsam lösen lässt, die Ph. U. S. A. VIII zur Reaktion den Verdunstungsrückstand des Schwefelkohlenstoffauszuges nimmt. Es soll keine grüne Färbung auftreten.

Die Ph. Helvetia IV lässt den Tolubalsam nicht nur mit der *Hirschsohn*'schen Kupferacetatprobe auf Colophonium prüfen. Sie wünscht auch, dass der Verdunstungsrückstand des Schwefelkohlenstoffauszuges, auf 150 C° erhitzt, weder nach Colophonium noch nach Terpentin rieche.

L. van Itallie [1] sucht die Verfälschung mit Colophonium auf neuen Wegen nachzuweisen. *L. van Itallie* kocht den Verdunstungsrückstand des Schwefelkohlenstoffauszuges aus Tolubalsam mit 2—3 cm³ Ammoniak. Ist der Balsam rein gewesen, so soll der Auszug kristallinisch sein und gekocht auch nach 12 Stunden keine Gallerte liefern.

Diese Reaktion baute *L. van Itallie* in Gemeinschaft mit *N. J. van Eerde* [2] weiter aus. Sie pulverten 0,5 g Tolubalsam und schüttelten es mit 5 cm³ 10 %-igem Ammoniak. Der entstehende Schaum soll binnen 10 Minuten verschwinden und die Masse innerhalb 24 Stunden nicht zur Gallerte erstarren.

Eine der letzten Identitäts- und Reinheitsprüfungen stammt von *K. Wetzel*,[3] doch ist seine Vorschrift so kompliziert und kostspielig, dass sie für den praktizierenden Apotheker kaum in Betracht kommen kann. *Wetzel*'s Vorschrift lautet: «1 g gut gepulverten Tolubalsam, mit trockenem gereinigtem Sand vermischt, zieht man mit ca. 120 g Aether vom Sdp 35—36° 7 Stunden lang im Soxhlet, auf den noch ein Steigrohr zu setzen ist, aus. Den filtrierten, schwach gelblichen Aetherauszug verdunstet man bis auf 80 g und giesst ihn dann langsam in 200 g Petrolaether (Sdp bis 40°), den man vorher in einem tarierten Kolben sich abwiegt. Den erhaltenen farblosen, flockigen Niederschlag ... sammelt man sofort auf einem tarierten Filter, spült mit etwas reinem Petrolaether nach und trocknet ihn dann nach Verdunsten des anhaftenden Petrolaethers im Exsiccator über Schwefelsäure. Gewogen darf der farblose Niederschlag nicht weniger als 0,19 g betragen. Von dem Filtrat destilliert man den Aether-Petrolaether ab,

---

[1] Pharm. Weekbl. 1919, 1105; Pharm. Centralhalle 1920, 271.

[2] Pharm. Weekbl. 1925, 510. Pharm. Centralhalle. 1925, 710.

[3] Wetzel: Dissertation. Bern, 1927.

löst den erhaltenen Rückstand in etwas Aether und spült ihn in ein kleines tariertes Becherglas. Nach Verdunsten des Aethers ist der Rückstand über Kalk und nicht über Schwefelsäure zu trocknen. Gewogen darf der gelbe und durch und durch kristallinische Rückstand nicht weniger als 0,29 und nicht mehr als 0,34 g betragen. Der Verlust, der den Aetherunlöslichen gleichzusetzen ist, darf nicht mehr als 0,52 g ausmachen.»

Doch ist *Wetzel*'s gravimetrische Wert-, Identitäts- und Reinheitsbestimmungsmethode nicht die einzige. Solche Methoden arbeiteten einerseits *T. Delphin*,[1] andrerseits *Cocking* und *Kettle* [2] aus.

Delphin löste den Tolubalsam in Aether und schüttelte die Lösung mit Normalkalilauge aus. Hierbei gehen die freien Säuren und der Harzester an die Lauge. Im Aether bleiben die gebundenen Säuren.

Nach dem Verjagen des Aethers wird die Menge des Benzylestergemisches gravimetrisch bestimmt.

Aus der Lauge lassen sich die Harzester mittelst Kohlensäure und Natronbikarbonat fällen. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen wurden die Harzester gewogen.

Die von den Harzestern abfiltrierte Flüssigkeit enthielt noch die Harzsäure, sowie die freie Zimmt- und Benzoesäure. Um diese zu bekommen, wurde ihre Lösung mit Salzsäure abermals gefällt. Der Niederschlag wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen, wobei die Benzoe- und Zimmtsäure in Lösung gingen. Die so gereinigte Harzsäure wurde gravimetrisch bestimmt.

Die Benzoe- und Zimmtsäuren wurden ausgeaethert und titriert.

Delphin verlangt, dass ein guter Tolubalsam Minimum 8 % Benzylester und 25 % freie aromatische Säuren, Maximum 1 % Harzsäure enthält.

Cocking und *Kettle* bestimmen die Menge der Säuren unter Zuhilfenahme ihrer Magnesiumsalze.

5 g Tolubalsam werden in 25 cm^3 warmen Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit 5 g Magnesiumoxyd und 20 cm^3 Xylol versetzt, nach gehörigem Mischen mit 100 cm^3 Wasser verdünnt, und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht.

Die abgekühlte Mischung wird filtriert und sämtliche ungelösten

---

[1] Svensk. Farm. Tidskr. 1907, No. 3—5 ; Jahresber. d. Pharm. 1907, 80.

[2] Pharm. Weekbl. 1919, 358 ; Pharm. Journ. 1918, 101, 40.

Bestandteile mit je 100 cm^3 Wasser noch zweimal in der oben geschilderten Weise behandelt.

Die vereinigten wässrigen Auszüge werden angesäuert und ausgeaethert, die abgehobene aetherische Lösung eingedampft, getrocknet und gewogen.

Der Gehalt an der Gesamtsäure wird analog bestimmt, mit dem Unterschied, dass man den Tolubalsam zuerst mit alkoholischer Kalilauge verseift, das Verseifte mit Säure fällt und diesen Niederschlag in der oben geschilderten Weise weiterbehandelt.

Guter Tolubalsam soll nach *Cocking* und *Kettle* 18,5 bis 23,3 % freie und 32,68 bis 47,5 % Gesamtsäure enthalten.

II.

CHEMISCHER TEIL.

(Eigene Untersuchungen.)

Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit des Tolubalsams in verschiedenen Lösungsmitteln.

Zu diesen Versuchen verwendete ich sieben Sorten Tolubalsam, und zwar:

4 Sorten «Original Tolubalsam» von der Firma J. G. Schütte & Co., Bremen,

1 Sorte «Satz aus Tolubalsam» von derselben Firma,

1 Sorte «Tolubalsam» aus der Institutssammlung,

1 Sorte «Tolubalsam Ph. Helv. IV», von der Firma A.-G. vorm. B. Siegfried, Zofingen.

Bei der näheren Untersuchung stellte sich heraus, dass die ersten vier Sorten erhärteten naturellen Tolubalsam darstellten, die fünfte und siebente war sogenannter Satz und die sechste schien depurierte Ware zu sein.

Über die Entstehung des «Satzes» berichtete ich bereits auf Seite 8 der Einleitung, darum sei hier bloss sein Äusseres beschrieben. Er bestand aus hell- bis dunkelbraunen porösen Stücken, die mit einem hellen Staub bedeckt waren. Die Bruchfläche war rauh, nicht muschlig, wie diejenige der abgesprengten Splitter der depurierten Ware ist, noch glatt wie sie durchbrochene Stücke des erhärteten naturellen Tolubalsams zeigen.

Die gelbbraunen durchschimmernden Splitter zeigten fast ausnahmslos mit freiem Auge gut sichtbare kleine Einschlüsse. Der Geruch ist charakteristisch dem Tolubalsam ähnlich.

Als Lösungsmittel verwendete ich zu meinen Löslichkeitsversuchen unter 40 C° siedenden Petrolaether, Aethylaether, Aethylessigester, Aethylalkohol von 96 Volumprozent, Aceton, Chloroform, Eisessig, 50 %-ige wässrige Natronsalicylat- und 60 %-ige wässrige Chloralhydratlösungen.

Bei den Versuchen ging ich nach folgenden vier Methoden vor:

1. Ungefähr 1 g genau gewogener frisch und fein gepulverter Tolubalsam wurde in ein kleines Erlenmeyer Kölbchen gebracht, mit

20 cm³ Petrolaether übergossen und bei Zimmertemperatur 24 Stunden unter öfterem Umschütteln digeriert. Die Lösung wurde in ein tariertes Schälchen filtriert. Kolben und Filter mit 20 cm³ Petrolaether nachgewaschen und die vereinigten Filtrate dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Der Rückstand wurde gewogen.

2. Ungefähr 1 g genau gewogener frisch und fein gepulverter Tolubalsam und 10 g genau gewogener mit Salzsäure und Wasser gewaschener und ausgeglühter Sand wurde in ein tariertes Erlenmeyer Kölbchen gewogen, gut vermischt, um das Zusammenbacken des Tolubalsams möglichst zu verhindern, mit 20 cm³ Aethylaether übergossen und unter häufigem Umschütteln digeriert. Nach 24 Stunden wurde die Lösung durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, Kolben und Filter mit 20 cm³ Lösungsmittel nachgewaschen und beide über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Aus dem Unlöslichen wurde das Lösliche berechnet.

3. Ungefähr 1 g genau gewogener frisch und fein gepulverter Tolubalsam wurde in ein tariertes Erlenmeyer Kölbchen gewogen und mit 20 cm³ Aethylalkohol, bzw. Aethylessigester, Aceton, Chloroform oder Eisessig unter häufigem Umschwenken bei Zimmertemperatur digeriert. Nach 24 Stunden wurden die Lösungen durch über Schwefelsäure getrocknete und tarierte Filter filtriert, Kolben und Filter mit je 20 cm³ Lösungsmittel nachgewaschen, über Schwefelsäure abermals getrocknet und gewogen. Das Lösliche wurde aus dem unlöslichen Anteil berechnet.

4. Ungefähr 1 g genau gewogener frisch und fein pulverisierter Tolubalsam wurde in ein tariertes Erlenmeyer Kölbchen gewogen und mit 20 cm³ Natronsalicylat, bzw. Chloralhydratlösung unter öfterem Umschwenken digeriert. Nach 24 Stunden wurden die Auszüge durch ein im Exsiccator getrocknetes und tariertes Filter filtriert, Kolben und Filter erst mit je zweimal 20 cm³ Lösungsmittel ausgewaschen und dann Beide mit destilliertem Wasser solange behandelt, bis aus dem Kolben und Filter alles Natronsalicylat, bzw. Chloralhydrat entfernt war. Nun wurden Kolben und Filter getrocknet und gewogen, um die löslichen Anteile aus den Unlöslichen berechnen zu können.

Eine genaue Übersicht der Löslichkeiten der einzelnen Tolubalsame ermöglicht die auf S. 55 befindliche Tabelle IV. Hier mögen zur Besprechung nur die Grenzzahlen aufgeführt werden. Dieselben betrugen für :

Petrolaether	5,0—11,3 %
Aethylaether	44,2—81,1 %
Aethylalkohol	48,9—98,1 %
Aethylessigester	89,9—96,7 %
Aceton	84,7—98,9 %
Chloroform	87,7—94,9 %
Eisessig	88,8—96,2 %
Natronsalicylat 50 %	38,0—84,5 %
Chloralhydrat 60 %	67,2—92,6 %

Vergleicht man diese Grenzzahlen mit jenen anderer Autoren, so wird man teilweise recht grosse Differenzen finden. Dies liegt jedoch viel weniger in der Arbeitsmethode der verschiedenen Autoren als im Tolubalsam selbst, da doch die Grenzzahlen einzelner Autoren auch teilweise recht grosse Latitüden zeigen.

Zum Vergleich sollen die Ergebnisse von *E. Dieterich* [1] und *Imiya* [2] herbeigezogen werden, die in Tabelle V (S. 55) zusammengestellt sind.

Wie bereits gesagt, waren die untersuchten Tolubalsame zum grössten Teil naturelle Sorten, die beim Lösen in Alkohol, Essigaether, Aceton, Chloroform und Eisessig einen mehr oder weniger grossen Rückstand ungelöst liessen. Wie aus Tabelle IV hervorgeht, zeichnete sich besonders derjenige durch eine geringe Löslichkeit aus, der von Siegfried stammte und die Bezeichnung «Balsamum Tolutanum Ph. Helv. IV» führte. Da demzufolge dieser Tolubalsam die meisten pflanzlichen Verunreinigungen vermuten liess, untersuchte ich seine unlöslichen Rückstände mikroskopisch. Es zeigte sich, dass dieselben aus einer Unmenge von Holz-, Rinden-, Früchten- und Blattfragmenten bestanden, von welchen ich einige charakteristische zeichnete. Dieselben sind aus den Tabellen VI—VII ersichtlich.

Weitere Löslichkeitsversuche sollten einen Zusammenhang zwischen der Aetherlöslichkeit und dem durch Petrolaether verursachten Niederschlag nachweisen, um dadurch einen Einblick in die Autoxydation zu gewinnen. Diese Versuche hatten einen negativen Erfolg, wie dies aus Tabelle VIII (S. 58) ersichtlich ist.

Dies ist jedoch noch kein Beweis dafür, dass zwischen dem

---

[1] Oberländer: Dissertation. Bern, 1894, p. 7.

[2] Imiya: Dissertation. Bern, 1926.

Aetherlöslichen und dem Petrolaetherniederschlag kein Zusammenhang besteht ; denn meine Resultate stammen von naturellen Tolubalsamen, von denen zur Bestimmung stets nur ein kleines Stückchen von ungefähr 1 g abgebrochen, pulverisiert, genau gewogen, in Aether gelöst, mit der fünffachen Menge Petrolaether gefällt, getrocknet und abermals gewogen wurde. In diesen kleinen Stücken fanden sich natürlich zufolge der unregelmässigen Verteilung mehr oder weniger grosse Mengen von Verunreinigungen, die dann die Resultate stark beeinflussten.

Da es mir nicht gelungen ist, in der oben beschriebenen Weise zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, liess ich mir von Blembel Gebrüder aus Hamburg, einen ganz frischen, naturellen Tolubalsam kommen. Einen Teil davon depurierte ich in der Weise, wie es die Hamburger Importeure machen (siehe Seite 10) und benutzte denselben zu den Autoxydationsversuchen. Der depurierte Tolubalsam wurde fein gepulvert und an Licht und Luft liegen gelassen. Jeden Tag wurde ungefähr 1 g genau in ein tariertes Erlenmeyer Kölbchen gewogen, mit ungefähr genau 10 g gereinigtem Sand gut vermischt und bei Zimmertemperatur mit 20 cm^3 Aethylaether während 24 Stunden digeriert. Alsdann wurde die Lösung in 10 cm^3 unter 40 C° siedendem Petrolaether durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, Kolben und Filter mit 10 cm^3 Aethylaether nachgewaschen, wobei dieses Filtrat auch zu dem ersten filtriert wurde. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem getrockneten und tarierten Filter gesammelt. Nach dem Verdunsten des Aethylaethers, resp. Petrolaethers wurden Kolben und Filter in den Schwefelsäureexsiccator gebracht und nach 24 Stunden gewogen.

Diese Manipulation habe ich 11 Tage lang fortgesetzt. Weiter konnte leider der Vorgang nicht beobachtet werden, da mir der Petrolaether ausging und der neue zufolge einer andern Zusammensetzung keine brauchbaren Resultate lieferte. Man muss daher peinlichst darauf achten, dass zur ganzen Versuchsreihe Petrolaether von derselben Partie verwendet wird.

Aus den Resultaten, welche zusammengestellt in Tabelle IX zu finden sind, resultierten zwei Kurven, welche ein stetes Sinken zeigen. Vergleicht man dieselben (siehe Tabelle IX), so ist zu bemerken, dass einer stärkeren Abnahme der Aetherlöslichkeit in einigen Tagen auch eine stärkere Abnahme des Petrolaetherniederschlages folgt. Es sei hierbei noch hervorgehoben, dass die grösste Änderung der Löslich-

keitsverhältnisse zusammenfällt mit der Farbenänderung des gepulverten Tolubalsames, d. h. am vierten Tage, an welchem die Farbenänderung bereits beendet ist, lösen sich im Aethylaether, respektive werden mit Petrolaether etwa 30 % weniger gefällt als am ersten Tage und von da an verlaufen die Kurven viel allmählicher.

Nach *Tschirch* sind die in Aether unlöslichen meist stark gefärbten Teile der Harze und Balsame die Protoretine, welche aus dem farblosen Teleutoretin, das wie beim Benzoe in Aether und Petrolaether löslich ist, durch Autoxydation, vielleicht auch Polymerisation, entstehen. Im Tolubalsam findet sich nun kein harzartiger Körper, der in Aether und Petrolaether löslich wäre. So stellten *Tschirch* und *Wetzel* [1] die Hypothese auf, dass das Toluteleutoretin derartig autoxydabel ist, dass es sich sofort zu einem Zwischenprodukt, zu dem Harz *α*, dem Toluresinotannolester, oxydiert. Diese Hypothese unterstützt auch meine oben angeführte Versuchsreihe, aus der hervorgeht, dass durch die Autoxydation besonders in den ersten vier Tagen die Menge des in Aether unlöslichen Protoretins zunimmt, hingegen die des Harz *α* abnimmt.

Aschebestimmung.

Die in gewohnter Weise mit ungefähr genau 1 g Tolubalsam durchgeführten Bestimmung ergaben folgende zwischen 0,18 und 0,68 % schwankende Resultate:

Original-Tolubalsam A Schütte	..... 0,46 %	Asche
« « B «	..... 0,18 %	«
« « C «	..... 0,53 %	«
« « D «	..... 0,32 %	«
Satz aus Tolubalsam «	..... 0,33 %	«
Tolubalsam Ph. Helv. IV Siegfried	..... 0,30 %	«
« aus der Institutssammlung	.... 0,68 %	«

Diese Resultate entsprechen also der Anforderung der Pharmacopoea Helvetica IV, welche 1 % Asche zulässt. Bedenkt man jedoch, dass der grösste Teil der Verunreinigungen des Tolubalsams aus pflanzlichen Gewebsfragmenten besteht, also von organischer Natur ist, welche mitverascht werden, so kann einem die Prüfung auf Verunreinigungen mittels Veraschung keinesfalls befriedigen. Es wäre

[1] Wetzel: Dissertation. Bern, 1927.

vielmehr wünschenswert, dass die Pharmacopoen an Stelle der Aschebestimmung den Rückstand der Chloroform- oder Acetonlösung, in welchen Lösungsmitteln guter Tolubalsam vollständig löslich ist, bestimmen liessen. Man sollte fordern, dass höchstens 2—3 Prozente ungelöst bleiben dürfen.

Farbreaktionen des Tolubalsams und seiner Abbauprodukte.

Die Farbreaktionen machte ich einesteils an 16 Sorten Tolubalsam, von denen die ersten sieben frische Ware, die achte, alte ganze und die übrigen alte, gepulverte Ware gewesen ist.

Eine tabellarische Übersicht ermöglichten die Tabellen X—XI auf Seite 60—62.

Wie aus diesen hervorgeht, verhalten sich alte Sorten meistens anders als frische. Oft kann man auch gewisse Übergangsfarben wahrnehmen.

Die von *K. Dieterich* beschriebene Reaktion mit Eisessig und Schwefelsäure (siehe Einleitung Seite 26) fand ich nicht ganz so wie es *Dieterich* angibt. Namentlich alle frischen Sorten färbten sich im Moment in dem der Tropfen Schwefelsäure einfiel, an der Stelle, wo der Tropfen die Lösung berührte, für einen Augenblick rot, wurden grün und erst diese grüne Lösung ging ziemlich rasch durch Blau ins Blauviolette über. Ältere Sorten wurden jedoch am Ende der Reaktion braunviolett bis braun.

Eine blaugrüne bis grüne Endreaktion konnte niemals beobachtet werden.

Um zu sehen, ob mit Colophonium eine ins Grüne spielende Verfärbung auftritt, löste ich gleiche Teile Colophonium und Tolubalsam in Eisessig und versetzte diese Lösung lege artis mit Schwefelsäure, doch konnte ich auch an dieser keine Spur von einer grünlichen Verfärbung wahrnehmen. Reines Colophonium gab mit dieser Reaktion eine Orangefärbung.

Anhand dieser Resultate kann man diese Reaktion *Dieterich*'s zum Nachweis des Colophoniums als ungeeignet betrachten.

Interessant ist jedoch, dass das einige Tage alte Pulver des zweiten Tolubalsams der Tabelle X eine stahlblaue Endreaktion zeigte, während das ungepulverte blauviolett wurde. Anscheinend ist hier ein Zusammenhang zwischen dieser Reaktion und der bekannten Farbänderung des gepulverten Tolubalsams.

Von den Abbauprodukten gibt das Cinnamein eine Grünfärbung und das mag die erste Farbe der Reaktion verursachen.

Das Aetherunlösliche gibt eine braunrote Färbung. Wenn man bedenkt, dass mit dem Alter des Tolubalsams seine Aetherlöslichkeit abnimmt, so wird die braunviolette bis braune Farbe bei alten Sorten erklärlich sein.

Im Spektroskop zeigten die violetten Lösungen bei $\lambda = 0{,}610$—$0{,}650 = \mu$ zwischen 65 und 61,5 eine Absorption und zwischen 50 und 43 einen Schatten, während die anderen zwischen 65 und 61,5 bloss einen Schatten oder auch diesen nicht mehr zeigten.

Ähnliches findet man auch, wenn man das Pulver des Tolubalsams auf konzentrierte Schwefelsäure streut. Während frische Tolubalsame eine karmin- bis purpurrote Färbung geben, färbten alte die Schwefelsäure braunrot bis braun. Da nun der in Aether unlösliche Anteil des Tolubalsams die Schwefelsäure ebenfalls braunrot färbt und ich den Beweis erbracht habe, dass die Aetherlöslichkeit durch die Autoxydation abnimmt, so ist eine Veränderung der Farbe leicht verständlich und erklärlich.

Aber nicht nur diese Reaktion verläuft verschieden bei frischen und alten Tolubalsamen. Auch die *Salkowsky-Hesse*'sche Cholesterinreaktion zeigt andere Farben. Während die frischen Sorten die Chloroformschicht stark färbten, ist diese bei alten schon sofort nach dem Umschütteln fast farblos.

Die *Liebermann*'sche Cholesterolreaktion gab eine rosa bis braunviolette Färbung, die sich jedoch nicht änderte.

Die Reaktionen mit rauchender Salzsäure zeigten, ebenso wie die verschiedenen mit Schwefelsäure gemachten, deutliche Unterschiede bei frischen und alten Tolubalsamsorten. Phloroglucinsalzsäure färbte einige alte Sorten braun, Vanillinsalzsäure nur sehr langsam, oft nur nach einer Stunde braunviolett. Es sei hier bemerkt, dass einige cg Tolubalsam, in 1—2 cm^3 Alkohol gelöst, auch ohne jeglichen andern Zusatz, mit rauchender Salzsäure versetzt, sich von den ersten 3—4 cm^3 grün, auf weiteren Zusatz hin violett färben. Diese Tatsache ist auf die Spur Vanillin zurückzuführen, die im Tolubalsam vorhanden ist.

Es wäre also zu erwägen, ob man diese Reaktion nicht als Identitätsreaktion, eventuell in Verbindung mit einer andern, verwenden könnte.

Eisenchlorid färbte die alkoholischen Lösungen des Tolubalsams

vorübergehend grün bis braungrün, wobei die frischen Sorten eher ins Grüne, die alten ins Braune spielten.

Die Kupferacetatprobe fiel stets negativ aus.

Da der Tolubalsam äusserst autoxydabel ist und, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, beim Altern, also stark vorgeschrittener Autoxydation, die Farbreaktionen oft gänzlich anders ausfallen als bei frischer Droge, was anderseits auch auf tiefgreifende chemische Zersetzung hindeuten kann, wäre es angezeigt, solche alte Tolubalsame als verdorben und für pharmazeutische Zwecke als ungeeignet zu betrachten.

Für die Wahrscheinlichkeit einer weitgehenden chemischen Zersetzung sprechen auch die ganz verschiedenen Fluorescenzfarben bei der Betrachtung in der Analysenquarzlampe. Ich löste 0,20 g Tolubalsam in 20 cm^3 absolutem Alkohol, den ich nach 24-stündigem Stehen über Calciumoxyd frisch rectifizierte und betrachtete diese Lösungen unter der Quarzlampe.

Es fluorescierte der

Original import. Tolubalsam nat. Blembel ...	schwach blau
« « « dep. « ...	« «
« Tolubalsam Schütte B	« «
« « « C	blau
Tolubalsam aus der Institutssammlung	milchiggrau mit ganz schwach blauem Stich
Tolubalsam Siegfried Nr. 4.....	milchig grau
« « « 6.....	« «
« « « 8.....	« «

Es ist also auch hier eine allmähliche Farbänderung vom Blauen ins Milchiggraue zu beobachten.

Versuche zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen des Tolubalsams.

Die Lösungen von Tolubalsam sind alle stark gefärbt, und so ist ihre Titration recht schwierig. Dieser Umstand war der Grund dafür, dass fast alle Forscher neue Vorschriften zur Titration des Tolubalsams gaben, die jedoch alle nur in der Hand des Guteingearbeiteten gute Resultate geben. Keine der bekannten Methoden konnte die Schwierigkeit der Beobachtung des Farbenumschlages beseitigen.

Es ginge über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, die verschiedenen Vorschriften hier wiederzugeben und so bin ich gezwungen, auf die Originalarbeiten zu verweisen. (Literatur siehe in den Anmerkungen auf Seite 22 bis 25.)

Ich fing meine diesbezüglichen Versuche mit der Prüfung der Vorschrift der Pharmacopoea Helvetica IV an. Laut derselben sollen ungefähr 1 g frisch gepulverter Tolubalsam (genau gewogen) in 100 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 20 Tropfen Phenolphtaleinindikator bis zur Rotfärbung mit 0,1 n. alkoholischer Kalilauge titriert werden.

Zu einem Resultat konnte ich nie kommen, denn schon nach Zusatz weniger Tropfen Lauge entstand ein voluminöser Niederschlag, der die Erkennung eines Farbumschlages unmöglich machte. Ein Versuch zur indirekten Bestimmung der Säurezahl gab auch keine günstigen Resultate.

Nun wurde versucht, durch Anwendung kleinerer Mengen der titrierten Substanz günstigere Resultate zu erzielen. Eine nur mehr schwach gefärbte Lösung entsteht, wenn man 0,1 g Tolubalsam in 100 cm³ Alkohol löst. Der bei der Titration entstehende Niederschlag ist auch gering, so dass man den Umschlag nach einiger Übung gut beobachten kann. Wegen der kleinen Menge der angewandten Substanz können jedoch mit 0,1 n. Lauge keine guten Resultate erhalten werden, da schon ein Tropfen Lauge mehr oder weniger erhebliche Differenzen verursacht. Es wurde deshalb 0,01 n.-alkoholische Lauge zur Titration benützt. Bei dieser dünnen Lauge war jedoch der Umschlag nicht genügend scharf. Um zu dem Ziele zu kommen, wurde versucht, ob ein anderer Indikator nicht bessere Umschläge gibt als das Phenolphtalein. Methylorange, Methylrot und Jodeosin versagten gänzlich, nur Thymolblau war besser zu gebrauchen als Phenolphtalein, doch gab dieses auch keinen vollkommen befriedigenden Farbenumschlag.

Nach diesen misslungenen Versuchen erprobte ich die Bestimmung der Säurezahl an einem der Komponenten des Tolubalsams durchzuführen. Als geeignetster schien der Petrolaetherniederschlag des aetherischen Auszuges zu sein. Seine Darstellung geschah folgendermassen : ca 2 g Tolubalsam wurden frisch gepulvert, mit der zehnfachen Menge gereinigten Sandes gemischt und mit 20 cm³ Aethylaether unter öfterem Umschütteln digeriert. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abfiltriert, das Filtrat in 100 cm³ Petrolaether geträufelt,

der entstandene Niederschlag auf dem Filter gesammelt und nach Verdunsten des Petrolaethers über Schwefelsäure im Exsiccator 6 Stunden lang getrocknet.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden von der getrockneten Substanz 0,04—0,06 g genau abgewogen, in 20 cm^3 Alkohol gelöst und nach Versetzen mit 20 Tropfen Thymolblau und 5 cm^3 0,1 n.-alk. Kalilauge der Überschuss mit 0,1 n. Salzsäure zurücktitriert, wobei die im durchfallenden Lichte grüne Flüssigkeit braunrot wurde.

Die auf 1 g Niederschlag berechneten Säurezahlen lieferten folgende Werte:

Original-Tolubalsam	A	Schütte	S.	Z.	des	Niederschlages	.....	59,49
«	«	B	«	«	«	«	«	.....	60,84
«	«	C	«	«	«	«	«	.....	55,00
«	«	D	«	«	«	«	«	.....	57,65
Satz aus Tolubalsam			«	«	«	«	«	.....	68,72
Tolubalsam aus der Institutssammlung							«	.....	70,12

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl verfuhr ich ganz analog wie bei der Säurezahlbestimmung, mit dem Unterschied, dass die Verseifungszahl kalt nach 24-stündigem Stehen, die Verseifungszahl heiss nach 1-stündigem Kochen bestimmt wurde. In dieser Weise konnten folgende Resultate ermittelt werden:

Niederschlag aus	Verseifungszahl	
	kalt	heiss
Original-Tolubalsam Schütte *A)* --- --- ---	91,41	120,7
« « « *B)*--- --- ---	93,19	121,9
« « « *C)* --- --- ---	97,52	133,0
« « « *D)*--- --- ---	96,42	130,1
Satz aus Tolubalsam « --- --- ---	109,36	145,2
Tolubalsam aus der Institutssammlung ---	105,12	140,4

Wenn man diese Zahlen mit *Wetzel*'s [1] Resultaten vergleicht, so findet man, dass meine Resultate zwar *Wetzel*'s Höchstzahlen nicht erreichen, aber sich innerhalb seiner Grenzzahlen bewegen.

[1] Wetzel: Dissertation. Berlin, 1927.

	Wetzel's	Neruda's
	Resultate	
Säurezahl indirekt	53,6 — 100,4	55,0 — 70,12
Verseifungszahl kalt	—	91,41 — 109,36
Verseifungszahl heiss	120,7 — 180,6	120,7 — 145,2

Versuche um die Empfindlichkeit der Hirschsohn'schen Probe festzustellen.

Es wurden einerseits 10 g feinst gepulverter depurierter Tolubalsam, anderseits je 1 g französisches und amerikanisches Colophonium mit je 100 cm³ Petrolaether ausgezogen. Die filtrierten Auszüge wurden auf 100 cm³ ergänzt.

Nun wurden zu 5 cm³ Tolubalsamauszug ein bestimmtes Volumen Colophoniumauszug und 1 ‰ starke Kupferacetatlösung zugesetzt und die Reaktion beobachtet.

Wie aus beigefügter Tabelle Nr. XII ersichtlich ist, kann man eine Verfälschung mit 4 % französischem und 3 % amerikanischem Colophonium noch sicher nachweisen ; allerdings ist es ratsam, wenn Wenigergeübte gleichzeitig auch einen blinden Versuch mit sicher ungefälschtem Tolubalsam machen.

Um ganz sicher zu sein, wurde dann der Petrolaether abgezogen und so seine Farbe beobachtet. Die so erzielten Resultate stimmten mit den vorigen überein.

Nun sollte auch festgestellt werden, ob vollkommen autoxydiertes Colophonium nachweisbar ist. Da *Steenseth*'s [1] Untersuchungen es bereits bewiesen hatten, dass der Petrolaether-unlösliche Teil des Colophoniums autoxydiert ist, sollte der Tolubalsam mit diesem Anteil verfälscht werden. Es wurde daher Colophonium in Aether gelöst und mit Petrolaether gefällt. Als die Fällung in Aether gelöst und mit Kupferacetat versetzt wurde, konnte keine Grünfärbung wahrgenommen werden, obwohl eine Probe der aetherischen Colophoniumlösung mit Kupferacetat eine prächtige Grünfärbung gab.

Wenn also der Tolubalsam mit einem vollkommen autoxydierten Colophonium gefälscht ist, so ist es nicht möglich, die Fälschung auf diesem Wege aufzudecken.

[1] Steenseth : Dissertation. Bern, 1929.

Bestimmung des Petrolaether-Niederschlages.

20 g frisch gepulverter Tolubalsam wurden mit 60 g mit Salzsäure und Wasser gewaschenem und geglühtem grobkörnigem Sand gemischt und im Soxhlet-Apparat, dem noch ein Steigrohr aufgesetzt wurde, mit 250 cm³ Aethylaether ausgezogen, bis der Aether farblos ablief. Die aetherische Lösung wurde filtriert, das Filtrat auf 100 cm³ eingeengt, abermals filtriert und mit der fünffachen Menge Petrol-

Abbildung 2.

aether gefällt. Der weiss ausfallende Niederschlag nahm schon nach kurzer Zeit einen gelben Stich an.

Um die eventuell mitgerissenen freien Säuren aus dem Niederschlag zu entfernen, wurde derselbe mit einprozentiger Natroncarbonatlösung und dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Dieses von *Wetzel* [1] mit dem Namen «Harz-*α*» belegte Produkt hatte den Schmelzpunkt von 90 C°. Es zeigte, in Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, prachtvolle Grünfärbung, ein Beweis, dass der Niederschlag ein Tannolester ist.

---

[1] Wetzel: Dissertation. Bern, 1927.

Erwärmte man eine kleine Menge dieser Tannolverbindung mit einigen cm^3 Wasser und einem Tropfen Kalium-permanganat, so konnte kein Benzaldehydgeruch wahrgenommen werden, zum Beweise, dass keine freie Zimmtsäure im Petrolaetherniederschlag vorhanden war.

Die Mikrosublimation ergab charakteristische zusammengesetzte Krystalltäfelchen, wie sie aus Abbildung Nr. 2 ersichtlich sind. Sie sind sehr ähnlich denen, die *Tunmann* [1] bei Mikrosublimation des Tolubalsams erhalten hat.

Betupfte man das erhaltene Sublimat mit Permanganatlösung, so konnte man einen intensiven Benzaldehydgeruch wahrnehmen, womit die Zimmtsäure als nachgewiesen betrachtet werden konnte.

Diese Resultate bestätigen also *Tschirch* und *Oberländer*'s Behauptung, dass das Harz des Tolubalsams einen Zimmtsäureresinotannolester enthält.

Um die Zusammensetzung dieser für einen Zimmtsäureester gehaltenen Verbindung kennen zu lernen, wurden Elementaranalysen gemacht.

Es resultierten aus

0,1136 g Substanz 0,2836 g CO_2 und 0,0618 g H_2O, aus
0,1604 « « 0,3996 « CO_2 « 0,0808 « H_2O.

Dem entsprechen

68,083 % C und 6,080 % H bezüglich
67,959 % C « 6,072 % H im Mittel
68,021 % C « 6,076 % H.

Am besten entspricht diesem Prozentsatz die Formel $C_{35}H_{38}O_{10}$, welche, in Prozente umgerechnet

67,961 % C und
6,148 % H

enthält.

Um die für einen Zimmtsäureresinotannolester gehaltene Substanz zu charakterisieren, wurde dieselbe hydrolysiert. Es wurden 2 g Harz-α in 50 cm^3 mit 1 % Schwefelsäure versetztem starkem Weingeist gelöst und die Lösung 5 Stunden lang am Rückflusskühler

[1] Pharm. Centralhalle 1913, 133.

gekocht. Die noch siedende Lösung wurde in 150 cm³ siedendheisses Wasser geschüttet, um es zu fällen.

Die Fällung wurde noch heiss in einem mit der Dampfschlange geheizten Trichter filtriert und dreimal mit je 50 cm³ siedendem Wasser nachgewaschen.

Es schied sich hierbei ein flüssiges dunkelbraunes Harz ab, welches in der Kälte erstarrte.

Da sich das Filtrat nach dem Erkalten stark trübte, wurde die oben geschilderte Prozedur wiederholt ; diesmal trübten sich jedoch die Filtrate kaum wahrnehmbar und so wurde die Hydrolysierung als beendet betrachtet.

Um die Substanz in Pulverform zu bringen, wurde sie in reinem Aethylalkohol gelöst und aus dem mit der dreifachen Menge mit Schwefelsäure schwach angesäuerten kalten Wasser gefällt, auf den Filter gebracht und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Fällung wies eine braungelbe Farbe auf und war ein amorphes Pulver, welches auf dem Wasser schwamm, jedoch beim Erhitzen untersank und zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmolz, die sich in der Nähe des Erstarrungspunktes zu Fäden ziehen liess.

Die alkoholische Lösung zeigte, mit einem Tropfen Ferrichloridlösung versetzt, bloss eine braungrünliche, aber keine grüne Färbung. Es löste sich jedoch in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

Der Schmelzpunkt des Hydrolysates konnte nicht festgestellt werden, da sich das Produkt bei ca 65 C° zersetzte.

Die vorgenommene Elementaranalyse ergab folgende prozentuale Zusammensetzung :

0,1133 g Substanz lieferten 0,2914 g CO_2 und 0,0866 g H_2O
0,1310 « « « 0,3312 « CO_2 « 0,0606 « H_2O.

Dem entsprechen

70,150 % C und 8,551 % H bezüglich
69,712 % C « 8,795 % H,

also im Mittel

69,931 % C « 8,673 % H.

Oberländer fand im Mittel bei der Verseifung des Zimmtsäure-Toluresinotannolesters

67,54 % Kohlenstoff und
5,92 % Wasserstoff.

Das Hydrolysat ist also nicht identisch mit *Oberländer*'s Harzalkohol, dem Toluresinotannol, wie das auch aus dem negativen Ausfall der Eisenchloridreaktion hervorgeht.

Die aus der Hydrolisierung stammenden vereinigten Filtrate waren braunrot gefärbt. Sie liessen beim Stehen eine braune, sich am Boden der Flasche ansammelnde Kruste fallen und das Ganze wurde trübe. Diese trübe Flüssigkeit wurde abgegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei färbte sich der Aether gelb. Die aetherische Lösung wurde eingedampft, wobei eine weiche, sich alsbald rötende Masse zurückblieb, aus welcher sich wenige farblose Krystalle abschieden. Nun wurde diese Masse mit wenig heissem Wasser ausgezogen und zur Krystallisation gebracht. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden über Schwefelsäure getrocknet und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag bei 131 C°. Mit Kaliumpermanganat erwärmt, gaben sie den für Zimmtsäure charakteristischen Bittermandelgeruch. Es kann also die Anwesenheit von verunreinigter Zimmtsäure als erwiesen betrachtet werden. Eine weitere Reinigung und Elementaranalyse konnte zufolge der geringen Menge nicht durchgeführt werden.

Vorschläge für eine Prüfungsvorschrift des Tolubalsams.

Auf Grund meiner vorangehenden Untersuchungen würde ich folgende Prüfungsvorschrift für den Tolubalsam vorschlagen:

Tolubalsam ist der warm kollierte, erhärtete Harzbalsam der Stämme von Myroxylon balsamum Harms var. genninum Harms (M. b. L. var. physiologica toluifera *Tschirch*) (Leguminosae-Papilionatae). Er besteht aus klaren glänzenden braun bis braunroten zusammengeflossenen Stücken. Die Bruchfläche ist muschlig, nicht rau. Die dünnen Splitter sind gelblichbraun durchscheinend und klar. Sein Geruch ist balsamisch und Vanillin ähnlich. Der Geschmack ist sehr schwach kratzend-bitter.

Erwärmt man ein etwa linsengrosses Stück Tolubalsam in der Hand, so lasse er sich leicht kneten.

Zerreibt man Tolubalsam, so entstehe ein gelbliches Pulver, das alsbald zusammenbackt und innerhalb weniger Stunden ziegelrot wird.

1 g Tolubalsam muss sich in 25 cm^3 warmen Weingeist bis auf einen Rückstand von höchstens 3 cg lösen.

Löst man 5 cg Tolubalsam in 5 cm^3 warmen Weingeist und setzt zur abgekühlten Lösung 2 cm^3 rauchende Salzsäure, so färbe sich die Flüssigkeit grünlichgelb. Auf Zusatz von weitern 5 cm^3 gehe die Farbe ins Rotviolette über, wobei ein starker Niederschlag entsteht.

Streut man etwas gepulverten Tolubalsam auf konzentrierte Schwefelsäure, so löse er sich allmählich mit bordeauxroter Farbe. Tolubalsam, der sich mit braunroter oder brauner Farbe löst, soll nicht gebraucht werden (alte verlegene Ware).

Ein filtrierter Auszug aus 0,5 g feinst gepulvertem Tolubalsam mit 10 cm^3 Petrolaether bereitet, soll sich nach kräftigem Umschütteln mit dem gleichen Volumen 1 $^0/_{00}$ starker Kupferacetatlösung nicht blau färben.

Kocht man 1 g Tolubalsam mit 10 cm^3 Wasser eine Minute lang und filtriert heiss, so trübt sich das saure Filtrat von den ausgeschiedenen Zimmtsäurekristallen. Das Filtrat muss den feinen Geruch nach Tolubalsam besitzen und darf nicht terpentinartig riechen. 5 cm^3 des heissen Filtrates mit 2—3 Tropfen 10 $^0/_0$-igem Kaliumpermanganat versetzt, entwickeln starken Benzaldehydgeruch.

1 g gepulverter Tolubalsam wird mit dem doppelten Gewichte gereinigtem Sand gemischt und mit 120 g Aether (Siedepunkt 35—36°) im Soxhlet extrahiert. Der filtrierte auf 80 g eingeengte Auszug wird langsam in 200 g Petrolaether (Siedepunkt unter 40°) einfliessen gelassen und der abgeschiedene weisse Niederschlag sofort auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit Petrolaether gewaschen. Sein Gewicht darf nicht weniger als 0,19 g betragen. Streut man ein Körnchen des Niederschlages auf konzentrierte Schwefelsäure, so färbt sich diese tief bordeauxrot. Sublimiert man einige Körnchen des Niederschlags, so erhält man baumartig verzweigte Kristalle, die in einigen Tropfen Weingeist gelöst nach Zusatz eines Kriställchens Phloroglucin und 1 cm^3 konzentrierter Salzsäure, auf weisser Grundlage betrachtet, eine schwach kirschrot gefärbte Lösung geben (Vanillin).

Die Asche von 1 g Tolubalsam darf nicht mehr als 75 cg sein.

Tolubalsam soll vor Licht geschützt, über Kalk, ungepulvert aufbewahrt werden. Alte Ware, die in der Hand erwärmt nicht mehr knetbar ist und ihren Glanz verloren hat, soll nicht gebraucht werden.

III.

ANHANG.

(Tabellen und Skizzen.)

TABELLE I.

Die von Forschern ermittelten Säure- und Verseifungszahlen.

Forscher	S. Z.	V. Z.	E. Z.
E. Dieterich	121,0—158,6	172,6—186,6	14,0—60,6
A. Kremel	100,6—127,2	153,9—159,3	26,7—58,7
Beckurts und Brüche	106,0—132,0	177,0—188,0	
K. Dieterich	112,0—157,0	160,0—190,0	
P. van der Wielen	120,4	226,8	106,4
Cocking und Kettle	92,2—132,4	154,8—208,7	
L. van Itallie	110,0—160,0	160,0—210,0	
L. van Itallie und A. Harmsma	82,4	268,0	175,6
K. Wetzel	99,6—126,4	170,6—192,2	

TABELLE II.

Die von den Pharmacopoen geforderten Säure- und Verseifungszahlen des Tolubalsams.

Pharmacopoe	S. Z.	V. Z.
Germanica V.	112,3—168,5	154,4—190,9
« VI.	112 —168	154 —210
Helvetica IV.	114 —158	155 —187
Italica II.	112 —168	154 —191
U. S. P. X.	112 —168	154 —220
Britanica	107 —143	170 —202

TABELLE III.

Die Reaktionen der Petrolæther-Lösung verschiedener Copaiva-Balsame mit Kupferacetat-Lösung.

Copaiva-Balsame	Jahrgang	Löslichkeit in Petrolaether	Farbe der Lösung nach der Reaktion	Farbe und Menge des Niederschlages
a) Maracaibo-Balsame:				
aus der Sammlung --- ---	?	trübe	grün	wenig
Ph. Helv. IV via Hamb. Siegfried 4 --- --- ---	1925	teilweise	grün	grünlich, wenig
Ph. Helv. IV via Hamb. Siegfried 3 --- --- ---	1925	teilweise	intensiv grün	grünlich, wenig
Ph. Helv. IV, Siegfr. 7---	?	klar	grün	grünlich, sehr wenig
Gehe & Co. 15 --- --- ---	1866	teilweise	grün	grünlich, wenig
Ph. German. V Caesar 13	1925	teilweise	intensiv grün	grünlich, wenig
b) Para-Balsame:				
von Grossmann Hamb. 23	?	klar	intensiv grün	grünlich, wenig
aus der Sammlung --- ---	?	klar	farblos	grünlich, viel
von Gehe & Co. --- ---	vor 1890	teilweise, trübe	schwach grün	grün, wenig
c) Maturin-Balsame:				
verum Ph. Germ. V Caesar 14	1925	schwach trübe	grün	grünlich, wenig
I. extrafin via London Siegfried 1 --- --- ---	1922	klar	grün	grün, sehr wenig
II. extrafin via London Siegfried 2 --- --- ---	1922	teilweise	schwach grün	grünlich, viel
d) Maranham-Balsame:				
aus der Sammlung --- ---	?	teilweise	grün	grün, viel
e) Carthagena-Balsame:				
aus der Sammlung 18 ---	?	trübe	grün	intensiv grün, kaum
f) Angostura-Balsame:				
aus der Sammlung 17 ---	?	klar	grün	grün, wenig
g) Unbekannter Herkunft:				
via Hamb. von Basler Drogerie --- --- --- ---	1925	teilweise	grün	grün, viel
aus d. Christoffel-Apotheke Bern--- --- --- --- ---	?	teilweise	grasgrün	grün, wenig
h) Illurin-Balsam:				
von Grossmann Hamburg 24	?	teilweise	gelb	grün, viel

TABELLE IV.

Löslichkeits-Tabelle.

Die Zahlen drücken den löslichen Anteil des Tolubalsams in Prozenten aus.

Lösungsmittel	Original-Tolubalsam «A»	Original-Tolubalsam «B»	Original-Tolubalsam «C»	Original-Tolubalsam «D»	Satz aus Tolubalsam	Tolubalsam aus der Instituts-Samlung	Tolubalsam Ph. Helvetica IV.
Petrolæther	6,2	6,1	6,7	6,7	5,0	7,5	11,30
Aethylæther	80,5	81,1	81,1	75,8	69,9	51,0	44,2
Aethylalkohol	92,5	93,5	98,1	97,6	98,0	94,6	48,9
Aethylessigester	95,3	94,9	96,7	95,8	94,8	93,5	89,9
Aceton	96,0	95,4	94,9	94,6	95,1	98,9	84,7
Chloroform	94,3	93,2	94,9	93,9	94,9	92,6	87,7
Eisessig	95,3	96,2	94,9	94,3	95,1	94,0	88,8
Natronsalycilat 50%	42,1	48,8	63,2	66,3	38,0	72,8	84,5
Chloralhydrat 60%	67,2	77,7	75,1	75,6	74,4	79,4	92,6

TABELLE V.

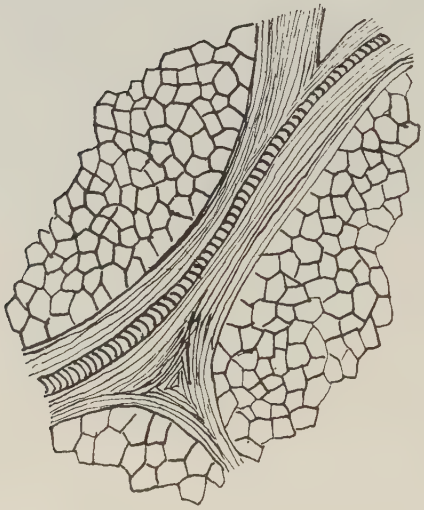
Vergleichende Löslichkeits-Tabelle der Resultate verschiedener Autoren.

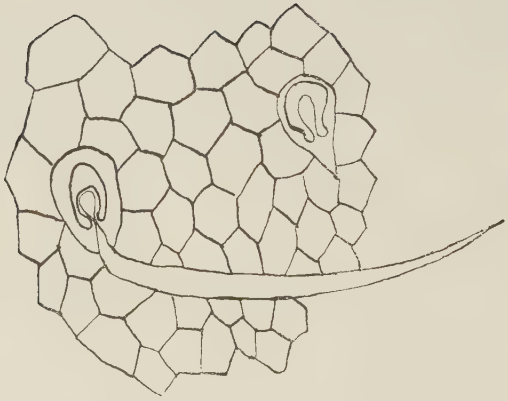
Die Zahlen drücken den löslichen Anteil des Tolubalsams in Prozenten aus.

Lösungsmittel	Autor		
	E. Dieterich	Imiya	Neruda
Petrolæther	1,22—10,22	1,10—26,5	5,0—11,3
Aethylæther	53,20—87,09	38,10—82,30	44,2—81,1
Aethylalkohol	vollständig löslich	70,72—93,40	48,9—98,1
Aethylessigester	vollständig löslich	87,02—97,12	89,9—96,7
Aceton	keine Angaben	70,00—99,70	84,7—98,9
Chloroform	fast vollständig löslich	87,38—95,10	87,7—94,9
Eisessig	keine Angaben	79,72—92,5	88,8—96,2
Schwefelkohlenstoff	19,66—88,18	11,5 —45,7	keine Angaben

TABELLE VI.

In den Tolubalsam eingeschlossene pflanzliche Fragmente.





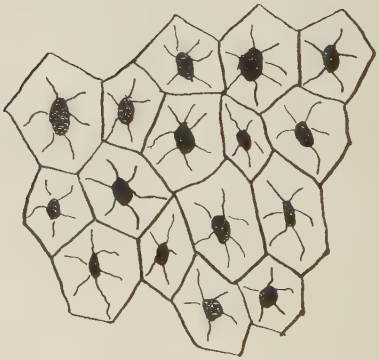


TABELLE. VII.

In den Tolubalsam eingeschlossene pflanzliche Fragmente.

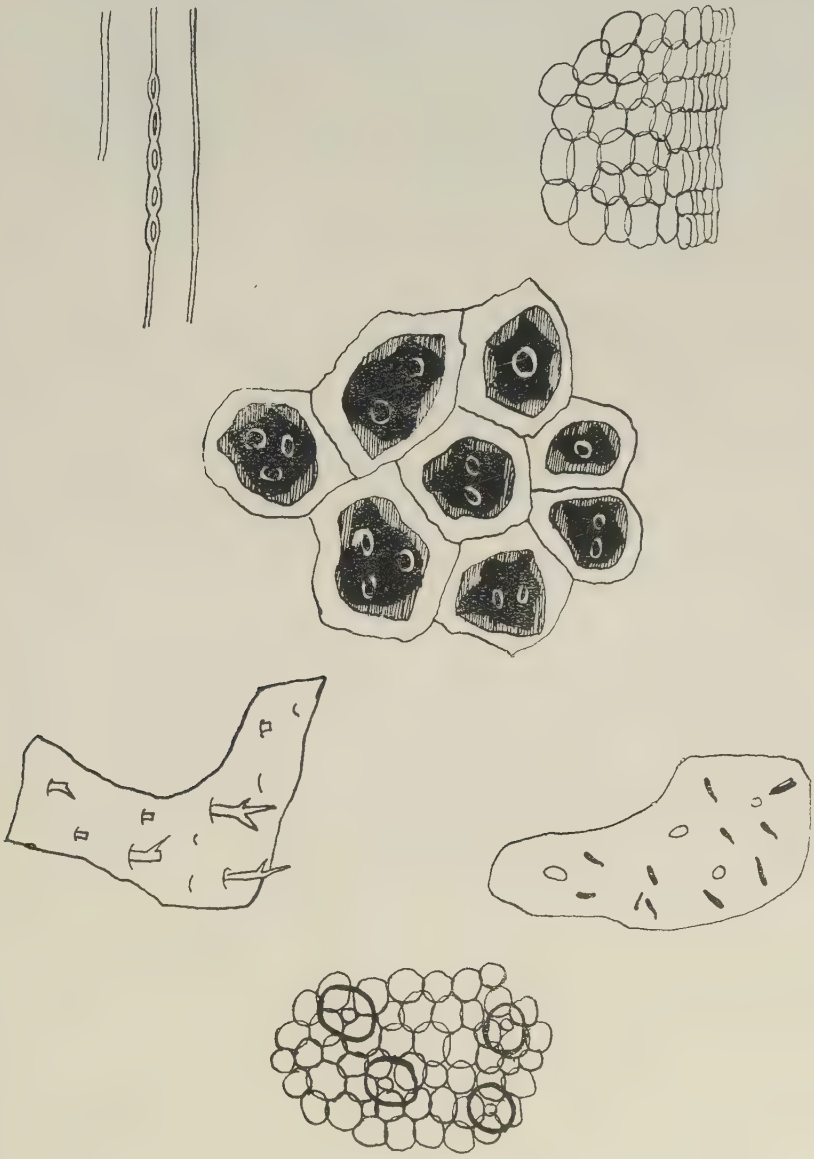


TABELLE VIII.

Übersicht des Verhältnisses des Petrolæther-Niederschlages zu den Aetherlöslichen bei verschiedenen Tolubalsam-Sorten.

	In Aether		Niederschlag des Petrolæthers	In Aethyl-æther Petrol-æther löslich
	unlöslich	löslich		
Origin. Tolubalsam Schütte *A)*	19,5	80,5	43,7	36,8
« « « *B)*	18,9	81,1	42,8	38,3
« « « *C)*	18,9	81,1	52,7	28,4
« « « *D)*	24,2	75,8	49,1	26,7
Satz aus Tolubalsam Schütte	30,1	69,9	44,3	25,6
Tolubalsam aus der Instituts-sammlung --- --- ---	4 90	51,0	29,9	21,1

Die Zahlen drücken die Prozente des angewandten Tolubalsams aus.

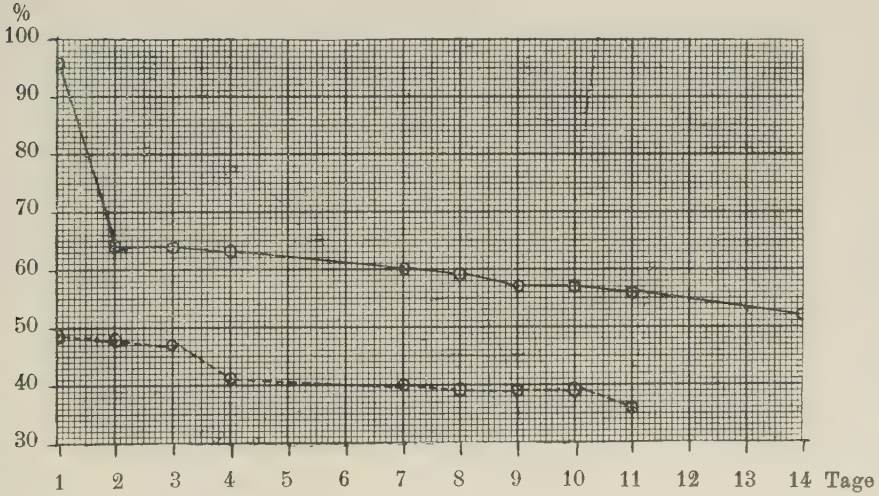
Die Werte der zweiten und vierten Zahlenrubrik sind berechnet, die der ersten und dritten gravimetrisch bestimmt.

TABELLE IX.

Übersicht des Verhältnisses des Petrolæther-Niederschlages zu den Aetherlöslichen bei einem gepulverten Tolubalsam innerhalb 11 Tagen.

Tage	In Aethylæther		Niederschlag des Petrolæthers
	löslich	unlöslich	
erster	95,67	4,33	49,42
zweiter	63,85	36,15	48,24
dritter	63,75	36,25	47,42
vierter	63,17	36,83	31,19
siebenter	59,52	40,48	28,62
achter	58,85	41,15	28,61
neunter	57,41	42,59	28,59
zehnter	57,34	42,66	28,57
elfter	55,72	44,28	26,40
vierzehnter	52,48	47,52	

Die Zahlen drücken das prozentuale Verhältnis aus.



——— Aetherlöslichkeit.
– – – – – – – – Petrolæther-Niederschlag.

TABELLE X.

Farbreaktionen des Tolubalsams und seiner Bestandteile.

Nr.	Tolubalsam	Eisessig Schwefelsäure	Auf conz. Schwefelsäure gestreut	Phloroglucin Salzsäure	Vanillin-Salzsäure	Eisenchlorid
1.	Orig. import. Ware nat. Blembel	grün-blauviolett	carminrot	kirschrot	grün-rotviolett	hellgrün
2.	Orig. import. Ware dep. Blembel	grün-blauschwarzviolett	purpurrot	violett	grünviolett	«
3.	Orig. Tolubalsam Schütte *A)*	grün-blauviolett	«	kirschrot	grünlichviolett	grün
4.	Orig. Tolubalsam Schütte *B)*	grünviolett	«	«	«	hellbraungrün
5.	Orig. Tolubalsam Schütte *C)*	grün-blau	«	«	grünlichrotviolett	«
6.	Orig. Tolubalsam Schütte *D)*	grün-blaublauviolett	«	«	«	«
7.	Satz aus Tolubalsam Schütte	grün-blauviolettviolett	«	«	«	«
8.	Tolubalsam aus der Institutssammlung	schmutzig braunviolettrotviolett	bräunlichrot	«	grünlichviolett	braungrün
9.	Tolubalsam Siegfried Nr. 1	olivgrün-dunkelbraunviolett	braunrot	«	grünviolett	grünbraun
10.	Tolubalsam Siegfried Nr. 2	rotviolett-olivgrünhellbraunviolett	—	«	grünlichviolett	«
11.	Tolubalsam Siegfried Nr. 3	rotviolettschmutzig braun-hellbraunviolett	rötlich braun	«	braunviolett	«

Nr.	Tolubalsam	Eisessig Schwefelsäure	Auf conz. Schwefelsäure gestreut	Phloroglucin Salzsäure	Vanillin-Salzsäure	Eisenchlorid
12.	Tolubalsam Siegfried Nr. 4	braun	hellbraun	marillenfarben	braunviolett	grün
13.	Tolubalsam Siegfried Nr. 5	grünbraun	braunrot	kirschrot	«	«
14.	Tolubalsam Siegfried Nr. 6	grünbraunbraun	dunkelbraun	braun	«	«
15.	Tolubalsam Siegfried Nr. 7	braun	braun	«	«	«
16.	Tolubalsam Siegfried Nr. 8	braun	braun	«	grünlichbraunviolett	grünlichbraun
	Zimmtsäure	—	—	blass rosa	blass gelb	gelb
	Petrolæther-Niederschlag	ganz blass blau	purpurrot	rosarot	blass violett	grasgrün
	Hydrolysat	violett	fraizefarben	kirschrot	violett	braungrün
	Aether, unlösliches	braunrot	braunrot	«	«	grün
	Cinnamein	grün	braun	rosarot	schmutzig violett	grüngelb

TABELLE XI.

Salkowsky-Hesse'sche Cholesterinreaktion.

	Chloroform		Schwefelsäure		Fluorescenz der Schwefelsäure	Tropfenfärbung auf der Porzellanschale
	sofort	nach 15 Stunden	sofort	nach 15 Stunden		
Phytosterin aus Gras	kirschrot	violett	gelb	gelb	stark	blaugrüngelblich
Isocholesterin	farblos	rosa	hellgelb	hellgelb	—	—
Wetzel's Harz α	trübrot	—	stark weinrot	purpurrot	—	violettrot
Tolubalsam Blembel depur.	violettrot	farblos	hell weinrot	«	—	«
Tolubalsam Blembel natur	«	«	orangerot	«	—	«
Origin. Tolubalsam Schütte *A)*	«	«	rubinrot	«	—	«
Origin. Tolubalsam Schütte *B)*	«	«	«	«	—	«
Origin. Tolubalsam Schütte *C)*	«	«	«	«	—	«
Origin. Tolubalsam Schütte *D)*	«	«	«	«	—	«
Satz aus Tolubalsam Schütte	weinrot	«	«	«	—	«
Tolubalsam aus der Institutssammlung	rosa	«	braun	braunrot	—	farblos
Tolubalsam Siegfried Nr. 1	ganz blass rosa	«	«	«	—	«
Tolubalsam Siegfried Nr. 2	«	«	«	«	—	«

	Chloroform		Schwefelsäure		Fluorescenz der Schwefelsäure	Tropfenfärbung auf der Porzellanschale
	sofort	nach 15 Stunden	sofort	nach 15 Stunden		
Tolubalsam Siegfried Nr. 3 --- --- ---	ganz blass rosa	farblos	braun	braunrot	—	farblos
Tolubalsam Siegfried Nr. 4 --- --- ---	«	«	«	«	—	«
Tolubalsam Siegfried Nr. 5 --- --- ---	«	«	«	«	—	«
Tolubalsam Siegfried Nr. 6 --- --- ---	«	«	«	«	—	«
Tolubalsam Siegfried Nr. 7 --- --- ---	«	«	«	«	—	«
Tolubalsam Siegfried Nr. 8 --- --- ---	«	«	«	«	—	«
Petrolæther Niederschlag --- --- ---	blass rosa	«	orange	rubinrot	—	«
Hydrolysat --- ---	«	«	dunkelorange	«	—	«
Aether unlösliches ---	fraise	«	braunrot	purpurrot	—	«
Cinnamein --- ---	trüb orangegelb	trüb farblos	braungelb	braunrot	—	«

TABELLE XII.

Tabelle der Hirschsohn'schen Kupferacetat-Probe.

Grad der Verfälschung in Prozenten	Französisches Colophonium		Amerikanisches Colophonium	
	die Farbe des Petroläthers betrachtet			
	bei untergeschichteter Kupferacetatlösung	von der Kupferacetatlösung abgezogen	bei untergeschichteter Kupferacetatlösung	von der Kupferacetatlösung abgezogen
10	Starke hellblaue Färbung und Niederschlag	Intensiv hellblau	Starke hellblaue Färbung mit einem Stich ins Grüne und Niederschlag	Intensiv blau
8	Färbung und Niederschlag sind geringer	Färbung weniger intensiv	Färbung und Niederschlag sind geringer	Färbung weniger intensiv
6				
4	Ganz schwache Färbung und ganz geringer Niederschlag	Ganz schwach hellblau	Schwache Färbung, wenig Niederschlag	Schwach blau
3	Färbung kaum wahrnehmbar, Spuren von Niederschlag	Fast farblos	Ganz schwache Färbung und ganz geringer Niederschlag	Ganz schwach blau
2	Reaktion nicht wahrnehmbar	Farblos	Färbung kaum wahrnehmbar, Spuren von Niederschlag	Fast farblos
1	—	—	Reaktion nicht wahrnehmbar	Farblos